

江苏建科建筑技术培训中心

化学分析

—— 补充讲义 ——



曹传新 高级工程师

2019年全省第三期建设工程质量检测人员培训班 培训课程及分班表

日期	时间		培训方式	培训项目	参培地区
09.11~09.12 周三~周四	全天	08:30 ~17:30	网络培训	△结构性能	全省
				防腐防火涂装、钢结构变形	全省
09.16~09.17 周一~周二	全天	08:30 ~17:31	网络培训	砌体结构	全省
				电线、电缆，△电工套管，△开关，△插座	全省
09.17 周二	全天	09:30 ~17:30	报到、办理相关手续，领取培训讲义		
09.18 周三	上午	08:00 ~12:00	面授培训	混凝土结构及构件实体、后置埋件(1班)	南京、苏州、无锡、常州、镇江、扬州、泰州
	下午	13:30 ~17:30	面授培训	混凝土结构及构件实体、后置埋件(2班)	南通、淮安、盐城、宿迁、徐州、连云港
09.19 周四	上午	08:00 ~10:00	面授培训	墙体、屋面材料(1班)	泰州、南通、淮安、盐城、宿迁、徐州、连云港
	上午	10:00 ~12:00	面授培训	墙体、屋面材料(2班)	南京、苏州、无锡、常州、镇江、扬州
	下午	13:00 ~15:30	面授培训	钢结构工程用钢材、连接件	全省
	下午	15:30 ~18:00	面授培训	饰面材料	全省
09.20~09.21 周五~周六	全天	08:30 ~17:30	网络培训	排水管材(件),给水管材(件),△阀门	全省
				化学分析	全省

备注：本期学员请按规定的分班班次参加培训。

目 录

第一章 水泥、粉煤灰-----	2
一、检测依据-----	2
二、水泥和粉煤灰化学指标要求-----	2
三、术语和定义-----	3
四、试验的基本要求-----	4
五、试样的制备-----	5
六、化学分析方法-----	5
七、射线荧光分析方法-----	15
八、电感耦合等离子体发射光谱法-----	19
第二章 混凝土拌合用水-----	20
一、概念-----	20
二、技术要求及检验方法-----	20
三、取样和留样 -----	20
四、检验期限和频率-----	20
五、试验方法-----	21
第三章 钢材-----	28
一、概念-----	28
二、检测依据-----	28
三、仪器设备-----	28
四、取样及制备要求-----	30
五、钢材的分析方法-----	34
六、注意事项-----	41

化学分析

根据江苏省工程建设标准《DGJ32/J 21—2009 建设工程质量检测规程》，化学分析（代码 331）主要包含钢材△、水泥粉煤灰、混凝土拌合用水三部分内容，具体检测指标如表 1 所示。

表 0-1 化学分析检测项目及仪器设备配备表

类别	项目名称	代码	参数名称	主要仪器设备
化学分析	钢材△	3311	1、碳 2、硫 3、硅 4、锰 5、磷	1、碳、硫测定仪 2、分光光度计 3、分析天平高温炉
	水泥 粉煤灰	3312	1、烧失量 2、三氧化硫 3、氧化镁 4、氯离子含量 5、不溶物 6、碱含量△	1、分析天平 2、高温电炉 3、氯离子测定仪 4、火焰光度计△
	混凝土拌合用水	3313	1、pH 值 2、不溶物 3、可溶物 4、氯化物 5、硫酸盐 6、碱含量△	1、分析天平 2、酸度计 3、高温电炉 4、火焰光度计△

第一章 水泥、粉煤灰

本章只介绍《DGJ32/J 21—2009 建设工程质量检测规程》中项目代码 3312 涉及的水泥、粉煤灰检测项目。

一、检测依据

1. 《水泥化学分析方法》 GB/T 176—2017;
2. 《水泥取样方法》 GB/T 12573—2008;
3. 《通用硅酸盐水泥》 GB175—2007;
4. 《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》 GBT 1596—2017;
5. 《硅酸盐水泥熟料》 GB/T 21372—2008。

二、水泥和粉煤灰化学指标要求

通用硅酸盐水泥及粉煤灰化学指标要求分别见表 1-1 和表 1-2。

表 1-1 通用硅酸盐水泥化学指标要求

品种	代号	不溶物 (质量分数)	烧失量 (质量分数)	三氧化硫 (质量分数)	氧化镁 (质量分数)	氯离子 (质量分数)
硅酸盐水泥	P·I	≤0.75	≤3.0	≤3.5	≤5.0 ^a	≤0.06 ^c
	P·II	≤1.50	≤3.5			
普通硅酸盐水泥	P·O	-	≤5.0			
矿渣硅酸盐水泥	P·S·A	-	-	≤4.0	≤6.0 ^b	-
	P·S·B	-	-		-	
火山灰质硅酸盐水泥	P·P	-	-	≤3.5	≤6.0 ^b	
粉煤灰硅酸盐水泥	P·F	-	-			
复合硅酸盐水泥	P·C	-	-			

^a如果水泥压蒸试验合格, 则水泥中氧化镁的含量(质量分数)允许放宽至6.0%。
^b如果水泥中氧化镁的含量(质量分数)大于6.0%时, 需进行水泥压蒸安定性试验并合格。
^c当有更低要求时, 该指标由买卖双方协商确定。

水泥中碱含量按 $\text{Na}_2\text{O}+0.658\text{K}_2\text{O}$ 计算值表示。若使用活性骨料, 用户要求提供低碱水泥时, 水泥中的碱含量应不大于 0.60% 或由买卖双方协商确定。

表 1-2 拌制砂浆和混凝土用粉煤灰水泥理化指标要求

项 目	理化性能要求			
	I 级	II 级	III 级	
细度($45 \mu\text{m}$ 方孔筛筛余)/%	F 类粉煤灰	≤12.0	≤30.0	
	C 类粉煤灰			
需水量比/%	F 类粉煤灰	≤95	≤105	
	C 类粉煤灰			
烧失量(Loss)/%	F 类粉煤灰	≤5.0	≤8.0	
	C 类粉煤灰			
含水量/%	F 类粉煤灰	≤1.0		
	C 类粉煤灰			
三氧化硫(SO_3)质量分数/%	F 类粉煤灰	≤3.0		
	C 类粉煤灰			

项 目	理化性能要求		
	I 级	II 级	III 级
游离氧化钙(f-CaO)质量分数/%	F 类粉煤灰	≤ 1.0	
	C 类粉煤灰	≤ 4.0	
二氧化硅(SiO ₂)、三氧化二铝(Al ₂ O ₃)和三氧化二铁(Fe ₂ O ₃)总质量分数/%	F 类粉煤灰	≥ 70.0	
	C 类粉煤灰	≥ 50.0	
密度/(g/cm ³)	F 类粉煤灰	≤ 2.6	
	C 类粉煤灰		
安定性(雷氏法)/(mm)	C 类粉煤灰	≤ 5.0	
强度活性指数/%	F 类粉煤灰	≥ 70.0	
	C 类粉煤灰		

表 1-3 活性活性混合材料用粉煤灰水泥理化指标要求

项 目	理化性能要求	
烧失量(Loss)/%	F 类粉煤灰	≤ 8.0
	C 类粉煤灰	
含水量/%	F 类粉煤灰	≤ 1.0
	C 类粉煤灰	
三氧化硫(SO ₃)质量分数/%	F 类粉煤灰	≤ 3.5
	C 类粉煤灰	
游离氧化钙(f-CaO)质量分数/%	F 类粉煤灰	≤ 1.0
	C 类粉煤灰	
二氧化硅(SiO ₂)、三氧化二铝(Al ₂ O ₃)和三氧化二铁(Fe ₂ O ₃)总质量分数/%	F 类粉煤灰	≥ 70.0
	C 类粉煤灰	
密度/(g/cm ³)	F 类粉煤灰	≤ 2.6
	C 类粉煤灰	
安定性(雷氏法)/mm	C 类粉煤灰	≤ 5.0
强度活性指数/%	F 类粉煤灰	≥ 70.0
	C 类粉煤灰	

三、术语和定义

GB/T 15000 (所有部分) 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

1、重复性条件 repeatability conditions

在同一试验室, 由同一操作者使用相同设备, 按相同的测定方法, 并在短时间内从同一被测对象取得相互独立测试结果的条件。

2、再现性条件 reproducibility conditions

在不同的试验室, 由不同的操作者使用不同的设备, 按相同的测定方法, 从同一被测对象取得测试结果的条件。

3、重复性限 repeatability limit

一个数值, 在重复性条件(3.1)下, 两次测试结果的绝对差值不超过此数的概率为 95%。

4、再现性限 reproducibility limit

一个数值, 在再现性条件(3.2)下, 两次测试结果的绝对差值不超过此数的概率为 95%。

5、X 射线荧光分析用系列标准样品 series certified reference materials for X-ray fluorescence analysis

用于校准 X 射线荧光分析仪等分析仪器与化学成分相关联的成套标准样品。

四、试验的基本要求

1、试验次数与要求

每一项测定的试验次数规定为两次, 两次结果的绝对差值在重复性限(见 GB/T 176-2017 表 3、表 4 和表 5)内, 用两次试验结果的平均值表示测定结果。

例行生产控制分析时, 每一项测定的试验次数可以为一次。

在进行化学分析时, 建议同时进行烧失量的测定。

除烧失量外, 其他各项测定应同时进行空白试验, 并对测定结果加以校正。

2、质量、体积、滴定度和结果的表示

质量用“克(g)”表示, 精确至 0.0001 g。滴定管的体积用“毫升(mL)”表示, 读数精确至 0.01 mL。滴定度用“毫克每毫升(mg/mL)”表示。

苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度保留三位有效数字, 其他标准滴定溶液的浓度、滴定度和体积比保留四位有效数字。

除另有说明外, 各项分析结果均以质量分数计。氯离子分析结果以%表示至小数点后三位, 其他各项分析结果以%表示至小数点后二位。

数值的修约按 GB/T 8170 进行。

3、重复性限和再现性限

GB/T 176-2017 所列重复性限和再现性限为绝对偏差, 以质量分数(%)表示。

在重复性条件下, 采用 GB/T 176-2017 所列方法分析同一试样时, 两次分析结果之差应在标准所列的重复性限内。如超出重复性限, 应在短时间内进行第三次测定, 测定结果与前两次或任一次分析结果之差值符合重复性限的规定时, 则取其平均值, 否则, 应查找原因, 重新按上述规定进行分析。

在再现性条件下, 采用 GB/T 176-2017 所列方法对同一试样各自进行分析时, 所得分析结果的平均值之差应在标准所列的再现性限内。

4、空白试验

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

5、灼烧

将滤纸和沉淀放入预先已灼烧并恒量的坩埚中, 为避免产生火焰, 在氧化性气氛中缓慢干燥、灰化, 并灰化至无黑色炭颗粒后, 放入高温炉中, 在规定的温度下灼烧。在干燥器中冷却至室温, 称量。

6、恒量

经第一次灼烧、冷却、称量后, 通过连续对每次 15 min 的灼烧, 然后冷却、称量的方法来检查恒定质量, 当连续两次称量之差小于 0.0005 g 时, 即达到恒量。

7、检查氯离子(硝酸银检验)

按规定洗涤沉淀数次后, 用水冲洗一下漏斗的下端, 继续用水洗涤滤纸和沉淀, 将滤液收集于试管中, 加几滴硝酸银溶液, 观察试管中的溶液是否浑浊。如果浑浊, 继续洗涤并检验, 直至用硝酸银检验不再浑浊为止。

8、试剂总则

除另有说明外, 所用试剂应不低于分析纯, 用于标定的试剂应为基准试剂。所用水应不低于 GB/T 6682 中规定的三级水的要求。

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)。

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。除另有说明外, 标准滴定溶液的有效期为 3 个月, 如果超过 3 个月, 重新进行标定。

9、检验方法的验证

本标准所列检验方法可以依照有证标准样品/标准物质(如 GSB 08—1110、GSB 08—1355、GSB 08—1356、GSB 08—1357、GSB 08—2985)进行对比检验, 以验证方法的准确性。

五、试样的制备

按 GB/T 12573 方法取样, 送往实验室的样品应是具有代表性的均匀样品。采用四分法或缩分器将试样缩分至约 100 g, 经 150 μm 方孔筛筛析后, 除去杂物, 将筛余物经过研磨后使其全部通过孔径为 150 μm 方孔筛, 充分混匀, 装入干净、干燥的试样瓶中, 密封, 进一步混匀供测定用。

如果试样制备过程中带入的金属铁可能影响相关的化学特性的测定, 用磁铁吸去筛余物中的金属铁。

提示: 尽可能快速地进行试样的制备, 以防止吸潮。分析水泥和水泥熟料试样前, 不需要烘干试样。粘土、铁矿石、石灰石、生料、石英砂、萤石、重晶石、矿渣、粉煤灰等原材料, 分析前在 105~100℃下烘干 2 h。石膏一般不烘样, 在潮湿状况下如烘干, 在 55~60℃下烘 2 h。一定不要在 105~100℃下烘, 否则石膏试样将失去部分结晶水, 而导致主要成分 (SO₃ 和 CaO) 的测定结果严重偏高。

六、化学分析方法

1、水泥烧失量的测定—灼烧差减法

1.1 方法提要

试样在 (950±25) ℃的高温炉中灼烧, 灼烧所失去的质量即为烧失量。

本方法不适用于矿渣硅酸盐水泥烧失量的测定, 矿渣硅酸盐水泥烧失量的测定按下节进行。

1.2 分析步骤

称取约 1g 试样 (m_1), 精确至 0.000 1g, 放入已灼烧恒量的瓷坩埚中, 盖上坩埚盖, 并留有缝隙, 放在高温炉内, 从低温开始逐渐升高温度, 在 (950±25) ℃下灼烧 15min~20 min, 取出坩埚, 置于干燥器中冷却至室温, 称量, 反复灼烧直至恒量或者在 (950 + 25) ℃下灼烧约 1 h (有争议时, 以反复灼烧直至恒量的结果为准), 置于干燥器中冷却至室温后称量 (m_2)。

1.3 结果的计算与表示

烧失量的质量分数 ω_{LOI} 按式 (1-1) 计算:

$$\omega_{LOI} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1-1)$$

式中:

ω_{LOI} —— 烧失量的质量分数, %;

m_1 —— 试料的质量, 单位为克 (g);

m_2 —— 灼烧后试料的质量, 单位为克 (g)。

2、矿渣硅酸盐水泥烧失量的测定—校正法 (基准法)

2.1 方法提要

试样在 (950±25) ℃的高温炉中灼烧, 由于试样中硫化物的氧化而引起试料质量的增加, 通过测定灼烧前和灼烧后硫酸盐三氧化硫含量的增加来校正此类水泥的烧失量。

2.2 分析步骤

称取约 1 g 试样 (m_3), 精确至 0.000 1g, 放入已灼烧恒量的铂坩埚或瓷坩埚中, 盖上坩埚盖, 并留有缝隙, 放在高温炉内, 在 (950±25) ℃下灼烧 15 min~20 min, 取出坩埚, 置于干燥器中, 冷却至室温, 称量 (m_4), 不用反复灼烧直至恒量。

所用瓷坩埚应内部釉完整、表面光滑。

灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数可按以下两种方法测定。当有争议时, 以方法一为准。

方法一: 用灼烧后的全部试料测定

仔细地将灼烧后的试料全部转移至 200 mL 烧杯中, 用少许热盐酸 (1 + 10) 洗净坩埚, 用平头玻璃棒压碎试料。然后按下面介绍的步骤测定硫酸盐三氧化硫的质量分数。

方法二: 称取约 0.5g 灼烧后的试料测定

将灼烧后的试料压碎搅匀, 称取约 0.5g 灼烧后的试料 (m_5), 然后按下面介绍的步骤测定硫酸盐三氧化硫的质量分数。

按同样方法测定未灼烧水泥试样中的硫酸盐三氧化硫的质量分数 ω_1 。

2.3 结果的计算与表示

2.3.1 实测的烧失量质量分数的计算

实际测定的烧失量的质量分数 ω_{LOI} 按式 (1-2) 计算:

$$\omega_{LOI} = \frac{m_3 - m_4}{m_3} \times 100 \quad (1-2)$$

式中:

ω_{LOI} —— 实际测定的烧失量的质量分数, %;

m_3 —— 试料的质量, 单位为克 (g);

m_4 —— 灼烧后试料的质量, 单位为克 (g)。

2.3.2 灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫质量分数的计算

按方法一, 以水泥基表示灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数 ω_2 按式 (5) 计算, 试样质量按 m_3 。

按方法二, 以灼烧基表示的灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数 ω_3 按式 (5) 计算, 试样质量按 m_5 。再将灼烧基换算为水泥基表示的灼烧后的试料中硫酸盐三氧化硫质量分数 ω_2 按式 (1-3) 计算:

$$\omega_2 = \omega_3 \times \frac{100 - \omega_{LOI}}{100} \quad (1-3)$$

式中:

ω_2 —— 以水泥基表示灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数, %;

ω_3 —— 以灼烧基表示灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数, %;

ω_{LOI} —— 实际测定的烧失量的质量分数, %。

2.3.3 烧失量的校正计算

根据灼烧前和灼烧后硫酸盐三氧化硫含量的变化, 矿渣硅酸盐水泥在灼烧过程中由于硫化物氧化引起烧失量的误差可按式 (1-4) 进行校正:

$$\omega'_{LOI} = \omega_{LOI} + 0.8 \times (\omega_2 - \omega_1) \quad (1-4)$$

式中:

ω'_{LOI} —— 校正后烧失量的质量分数, %;

ω_{LOI} —— 实测的烧失量的质量分数, %;

ω_1 —— 未灼烧水泥试样中硫酸盐三氧化硫的质量分数, %;

ω_2 —— 以水泥基表示灼烧后试料中硫酸盐三氧化硫的质量分数, %;

0.8 —— S²⁻ 氧化为 SO₄²⁻ 时增加的氧与 SO₃ 的摩尔质量比, 即 (4×16)/80 = 0.8。

3、硫酸盐三氧化硫的测定——硫酸钡重量法 (基准法)

3.1 方法提要

用盐酸分解试样生成硫酸根离子, 在煮沸下用氯化钡溶液沉淀, 生成硫酸钡沉淀, 经过滤灼烧后称量。测定结果以三氧化硫计。

3.2 分析步骤

称取约 0.5g 试样 (m_6), 精确至 0.000 1 g, 置于 200 mL 烧杯中, 加入 40 mL 水, 搅拌使试样完全分散, 在搅拌下加入 10 mL 盐酸 (1+1), 用平头玻璃棒压碎块状物, 加热煮沸并保持微沸 5 min ~ 10 min。用中速滤纸过滤, 用热水洗涤 10 次~12 次, 滤液及洗液收集于 400 mL 烧杯中。加水稀释至约 250 mL, 玻璃棒底部压一小片定量滤纸, 盖上表面皿, 加热煮沸, 在微沸下从杯口缓慢逐滴加入 10 mL 热的氯化钡溶液, 继续微沸数分钟使沉淀良好地形成, 然后在常温下静置 12h~24h 或温热处静置至少 4h(有争议时, 以常温下静置 12h~24h 的结果为准), 溶液的体积应保持在约 200 mL。用慢速定量滤纸过滤, 用热水洗涤, 用胶头擦棒和定量滤纸片擦洗烧杯及玻璃棒, 洗涤至检验无氯离子为止。

将沉淀及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中, 灰化完全后, 放入 800°C~950°C 的高温炉内灼烧 30min 以上, 取出坩埚, 置于干燥器中冷却至室温, 称量, 反复灼烧直至恒量或者在 800°C~950°C 下灼烧约 30 min (有争议时, 以反复灼烧直至恒量的结果为准), 置于干燥器中冷却至室温后称量 (m_7)。

3.3 结果的计算与表示

试样中硫酸盐三氧化硫的质量分数 ω_{SO_3} , 按式 (1-5) 计算:

$$\omega_{SO_3} = \frac{(m_7 - m_7') \times 0.343}{m_6} \times 100 \quad (1-5)$$

式中:

ω_{SO_3} ——硫酸盐三氧化硫的质量分数, %;

m_7 ——灼烧后沉淀的质量, 单位为克 (g);

m_7' ——空白试验灼烧后沉淀的质量, 单位为克 (g);

m_6 ——试料的质量, 单位为克 (g);

0.343——硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

4. 不溶物的测定——盐酸-氢氧化钠处理

4.1 方法提要

试样用盐酸溶液处理, 尽量避免可溶性二氧化硅的析出, 滤出的不溶渣再用氢氧化钠溶液处理, 以盐酸中和、过滤后, 残渣经灼烧后称量。

4.2 分析步骤

称取约 1 g 试样 (m_8 , 精确至 0.000 1g, 置于 150 mL 烧杯中, 加入 25 mL 水, 搅拌使试样完全分散, 在搅拌下快速加入 5 mL 盐酸, 用平头玻璃棒压碎块状物使其完全分散。用近沸的热水稀释至 50 mL, 盖上表面皿, 将烧杯置于蒸汽水浴中加热 15 min。用中速定量滤纸过滤, 用热水充分洗涤 10 次以上。

将残渣和滤纸一并移入原烧杯中, 加入 100 mL 近沸的氢氧化钠溶液, 盖上表面皿, 置于蒸汽水浴中加热 15 min。加热期间搅拌滤纸及残渣 2 次~3 次。取下烧杯, 加入 1 滴~2 滴甲基红指示剂溶液, 滴加盐酸 (1+1) 至溶液呈红色, 再过量 8 滴~10 滴。用中速定量滤纸过滤, 用热的硝酸铵溶液充分洗涤残渣和滤纸至少 14 次, 每次等上次洗液漏完后再洗涤下次。

将残渣及滤纸一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中, 灰化后在 (950±25) °C 的高温炉内灼烧 30 min 以上。取出坩埚, 置于干燥器中冷却至室温, 称量, 反复灼烧直至恒量或者在 (950±25) °C 下灼烧约 30 min (有争议时, 以反复灼烧直至恒量的结果为准), 置于干燥器中冷却至室温后称量 (m_9)。

4.3 结果的计算与表示

不溶物的质量分数 ω_{IR} 按式 (1-6) 计算:

$$\omega_{IR} = \frac{m_9 - m_9'}{m_8} \times 100 \quad (1-6)$$

式中:

ω_{IR} ——不溶物的质量分数, %;

m_9 ——灼烧后不溶物的质量, 单位为克 (g);

m'_9 ——空白试验灼烧后不溶物的质量, 单位为克 (g);

m_8 ——试料的质量, 单位为克 (g)。

5. 氧化镁的测定——原子吸收分光光度法 (基准法)

5.1 方法提要

以氢氟酸-高氯酸分解、或氢氧化钠熔融、或碳酸钠熔融试样的方法制备溶液, 分取一定量的溶液, 用锶盐消除硅、铝、钛等的干扰, 在空气-乙炔火焰中, 于波长 285.2 nm 处测定溶液的吸光度。

5.2 分析步骤

5.2.1 氢氟酸-高氯酸分解试样

称取约 0.1 g 试样 (m_{10}), 精确至 0.000 1 g, 置于铂坩埚 (或铂皿、聚四氟乙烯器皿) 中, 加入 0.5 mL~1 mL 水润湿, 加入 5 mL~7 mL 氢氟酸和 0.5 mL 高氯酸, 放入通风橱内低温电热板上加热, 近干时摇动铂坩埚以防溅失, 待白色浓烟完全驱尽后, 取下冷却。加入 20 mL 盐酸 (1 + 1), 加热至溶液澄清, 冷却后, 移入 250 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 氯化锶溶液, 用水稀释至刻度, 摆匀。此溶液 C 供原子吸收分光光度法测定氧化镁、氧化锌、三氧化二铁、氧化钾和氧化钠、一氧化锰用。

5.2.2 氢氧化钠熔融试样

称取约 0.1 g 试样 m_{11} 精确至 0.000 1 g, 置于银坩埚中, 加入 3 g~4 g 氢氧化钠, 盖上坩埚盖, 并留有缝隙, 放入高温炉中, 在 750°C 下熔融 10 min, 取出冷却。将坩埚放入已盛有约 100 mL 沸水的 300 mL 烧杯中, 盖上表面皿, 待熔块完全浸出后(必要时适当加热), 取出坩埚, 用水冲洗坩埚和盖。在搅拌下一次加入 35 mL 盐酸 (1 + 1), 用热盐酸 (1 + 9) 洗净坩埚和盖。将溶液加热煮沸, 冷却后, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摆匀。此溶液 D 供原子吸收分光光度法测定氧化镁。

5.2.3 碳酸钠熔融试样

称取约 0.1 g 试样 (m_{12}), 精确至 0.000 1 g, 置于铂坩埚中, 加入 0.4 g 无水碳酸钠, 搅拌均匀, 放入高温炉中, 在 950°C 下熔融 10 min, 取出冷却。将坩埚放入已盛有 50 mL 盐酸 (1 + 1) 的 250 mL 烧杯中, 盖上表面皿, 加热至熔块完全浸出后, 取出坩埚, 用水洗净坩埚和盖。将溶液加热煮沸, 冷却后, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摆匀。此溶液 E 供原子吸收分光光度法测定氧化镁。

5.2.4 氧化镁的测定

从 5.2.1 溶液 C 或 5.2.2 溶液 D、5.2.3 溶液 E 中吸取 5.00 mL 溶液放入 100 mL 容量瓶中 (试样溶液的分取量及容量瓶的容积视氧化镁的含量而定), 加入 12 mL 盐酸 (1 + 1) 及 2 mL 氯化锶溶液 (测定溶液中盐酸的体积分数为 6%, 锶的浓度为 1 mg/mL)。用水稀释至刻度, 摆匀。用原子吸收分光光度计, 在空气-乙炔火焰中, 用镁元素空心阴极灯, 于波长 285.2 nm 处, 测定溶液的吸光度, 在工作曲线上求出氧化镁的浓度 (c_1)。

5.3 结果的计算与表示

氧化镁的质量分数 ω_{MgO} , 按式 (1-7) 计算:

$$\omega_{MgO} = \frac{c_1 \times 100 \times 50}{m_{13} \times 10^6} = \frac{c_1 \times 0.5}{m_{13}} \quad (1-7)$$

式中:

ω_{MgO} ——氧化镁的质量分数, %;

c_1 ——扣除空白试验值后测定溶液中氧化镁的浓度, 单位为 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

m_{13} ——5.2.2 或 5.2.3、5.2.4 中试料的质量, 单位为克 (g);

100 ——测定溶液的体积, 单位为毫升(mL);
 50 ——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

6. 氯离子的测定——硫氰酸铵容量法(基准法)

6.1 方法提要

本方法给出总氯加溴的含量, 以氯离子(Cl⁻)表示结果。试样用硝酸进行分解, 同时消除硫化物的干扰。加入已知量的硝酸银标准溶液使氯离子以氯化银的形式沉淀。煮沸、过滤后, 将滤液和洗液冷却至 25℃以下, 以铁(III)盐为指示剂, 用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定过量的硝酸银。

6.2 分析步骤

称取约 5 g 试样(m_{14}), 精确至 0.000 1g, 置于 400 mL 烧杯中, 加入 50 mL 水, 搅拌使试样完全分散, 在搅拌下加入 50 mL 硝酸(1 + 2), 加热煮沸, 微沸 1 min~2 min。取下, 加入 5.00 mL 硝酸银标准溶液, 搅匀, 煮沸 1 min~2 min, 加入少许滤纸浆, 用预先用硝酸(1 + 100)洗涤过的快速滤纸过滤或玻璃砂芯漏斗抽气过滤, 滤液收集于 250 mL 锥形瓶中, 用硝酸(1 + 100)洗涤烧杯、玻璃棒和滤纸, 直至滤液和洗液总体积达到约 200 mL, 溶液在弱光线或暗处冷却至 25 ℃以下。

加入 5 mL 硫酸铁铵指示剂溶液, 用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定至产生的红棕色在摇动下不消失为止(V_1)。如果 V_1 小于 0.5 mL, 用减少一半的试样质量重新试验。

不加入试样按上述步骤进行空白试验, 记录空白滴定所用硫氰酸铵标准滴定溶液的体积(V_2)。

6.3 结果的计算与表示

氯离子的质量分数 ω_{Cl^-} 按式(1-8)计算:

$$\omega_{Cl^-} = \frac{1.773 \times 5.00 \times (V_2 - V_1)}{V_2 \times m_{14} \times 1000} \times 100 = 0.8865 \times \frac{V_2 - V_1}{V_2 \times m_{14}} \quad (1-8)$$

式中:

ω_{Cl^-} ——氯离子的质量分数, %;

V_2 ——空白试验消耗的硫氰酸铵标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定时消耗硫氰酸铵标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

m_{14} ——试料的质量, 单位为克(g);

1.773 ——硝酸银标准溶液对氯离子的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL)。

7. 氧化钾和氧化钠的测定——火焰光度法(基准法)

7.1 方法提要

试样经氢氟酸-硫酸蒸发处理除去硅, 用热水浸取残渣, 以氨水和碳酸铵分离铁、铝、钙、镁。滤液中的钾、钠用火焰光度计进行测定。

7.2 分析步骤

称取约 0.2 g 试样(m_{15}), 精确至 0.0001g, 置于铂皿(或聚四氟乙烯器皿)中, 加入少量水润湿, 加入 5 mL~7 mL 氢氟酸和 15~20 滴硫酸(1 + 1), 放入通风橱内的电热板上低温加热, 近干时摇动坩埚, 以防溅失, 待氢氟酸驱尽后逐渐升高温度, 继续加热至三氧化硫白烟冒尽, 取下冷却。加入 40 mL~50 mL 热水, 用胶头擦棒压碎残渣使其分散, 加入 1 滴甲基红指示剂溶液, 用氨水(1 + 1)中和至黄色, 再加入 10 mL 碳酸铵溶液, 搅拌, 然后放入通风橱内电热板上加热至沸并继续微沸 20 min~30 min, 用快速滤纸过滤, 以热水充分洗涤, 用胶头擦棒擦洗铂皿, 滤液及洗液收集于 100 mL 容量瓶中, 冷却至室温。用盐酸(1 + 1)中和至溶液呈微红色, 用水稀释至刻度, 摆匀。在火焰光度计上, 按仪器使用规程, 进行测定。在工作曲线上分别求出氧化钾和氧化钠的含量(m_{16})和(m_{17})。

7.3 结果的计算与表示

氧化钾和氧化钠的质量分数 ω_{K2O} 和 ω_{NaO} 分别按式(1-9)和式(1-10)计算:

$$\omega_{K_2O} = \frac{m_{16}}{m_{15} \times 1000} \times 100 = \frac{m_{16} \times 0.1}{m_{15}} \quad (1-9)$$

$$\omega_{Na_2O} = \frac{m_{17}}{m_{15} \times 1000} \times 100 = \frac{m_{17} \times 0.1}{m_{15}} \quad (1-10)$$

式中:

ω_{K_2O} ——氧化钾的质量分数, %;

ω_{NaO} ——氧化钠的质量分数, %;

m_{16} ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中氧化钾的含量, 单位为毫克(mg);

m_{17} ——扣除空白试验值后 100 mL 测定溶液中氧化钠的含量, 单位为毫克(mg);

m_{15} ——试料的质量, 单位为克(g)。

8. 氧化镁的测定——EDTA 滴定差减法(代用法)

8.1 方法提要

在 pH 10 的溶液中, 以酒石酸钾钠、三乙醇胺为掩蔽剂, 用酸性铬蓝 K-茶酚绿 B 混合指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

当试样中一氧化锰含量>0.5%时, 在盐酸羟胺存在下, 测定钙、镁、镍总量, 差减法测得氧化镁的含量。

8.2 分析步骤

8.2.1 一氧化锰含量≤0.5%时, 氧化镁的测定

从氢氟酸分解或氢氧化钠熔融分解得到的试样溶液中 (GB/T176-2017 6.7.2.2 溶液 A 或 6.8.2 溶液 B) 吸取 25.00 mL 溶液放入 300 mL 烧杯中, 加水稀释至约 200 mL, 加入 1 mL 酒石酸钾钠溶液, 搅拌, 然后加入 5 mL 三乙醇胺(1 + 2), 搅拌。加入 25 mL pH 10 缓冲溶液及适量的酸性铬蓝 K-茶酚绿 B 混合指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定, 近终点时应缓慢滴定至纯蓝色, 氧化镁的质量分数 ω_{MgO} 按式(1-11)计算:

$$\begin{aligned}\omega_{MgO} &= \frac{T_{MgO} \times [(V_3 - V'_3) - (V_4 - V'_4)] \times 10}{m_{18} \times 1000} \times 100 \\ &= \frac{T_{MgO} \times [(V_3 - V'_3) - (V_4 - V'_4)]}{m_{18}}\end{aligned} \quad (1-11)$$

式中:

ω_{MgO} ——氧化镁的质量分数, % ;

T_{MgO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_3 ——滴定钙、镁总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V'_3 ——滴定钙、镁总量时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_4 ——测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V'_4 ——测定氧化钙时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

m_{18} ——试料的质量, 单位为克(g) ;

10——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比。

8.2.2 一氧化锰含量>0.5%时, 氧化镁的测定

除将三乙醇胺 (1 + 2) 的加入量改为 10 mL, 并在滴定前加入 0.5 g~1 g 盐酸羟胺外, 其余分析步骤按 8.2.1 进行。

氧化镁的质量分数 ω_{MgO} 按式(1-12)计算:

$$\begin{aligned}\omega_{MgO} &= \frac{T_{MgO} \times [(V_5 - V'_5) - (V_4 - V'_4) \times 10]}{m_{18} \times 1000} \times 100 - 0.57 \times \omega_{MnO} \\ &= \frac{T_{MgO} \times [(V_5 - V'_5) - (V_4 - V'_4)]}{m_{18}} - 0.57 \times \omega_{MnO}\end{aligned}\quad (1-12)$$

式中:

ω_{MgO} ——氧化镁的质量分数, %;

T_{MgO} ——EDTA 标准滴定溶液对氧化镁的滴定度, 单位为毫克每毫升 (mg/mL);

V_5 ——滴定钙、镁、锰总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V'_5 ——滴定钙、镁、锰总量时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_4 ——测定氧化钙时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V'_4 ——测定氧化钙时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

m_{18} ——试料的质量, 单位为克 (g);

ω_{MnO} ——测得的一氧化锰的质量分数, %;

10——全部试样溶液与所分取试样溶液的体积比;

0.57——氧化镁对氧化钙的换算系数。

9. 硫酸盐三氧化硫的测定——碘量法(代用法)

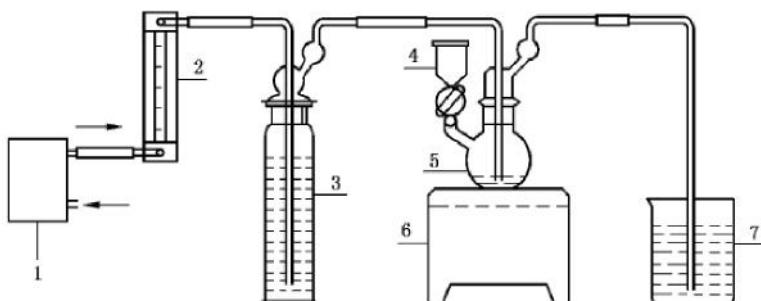
9.1 方法提要

试样先经磷酸处理, 将硫化物分解除去。再加入氯化亚锡-磷酸溶液并加热, 将硫酸盐的硫还原成等物质的量的硫化氢, 收集于氨性硫酸锌溶液中, 然后用碘量法进行测定。

试样中除硫化物 (S^{2-}) 和硫酸盐外, 还有其他状态的硫存在时, 可能对测定造成误差。

9.2 分析步骤

仪器装置如下图所示。



说明:

1——吹气泵;

2——转子流量计;

3——洗气瓶, 250 mL, 内盛 100 mL 硫酸铜溶液 (50 g/L) (6.1.104);

4——分液漏斗, 20 mL;

5——反应瓶, 100 mL;

6——电炉, 600 W, 与 1 kVA~2 kVA 调压变压器相连接;

7——烧杯, 400 mL, 内盛 20 mL 氨性硫酸锌溶液 (6.1.44) 和 300 mL 水。

图 1 测定硫化物及硫酸盐的仪器装置示意图

向 400 mL 烧杯中加入 20 mL 氨性硫酸锌溶液和 300 mL 水, 按仪器装置图将玻璃导气管插入到烧杯中。

称取约 0.5 g 试样(m_{19}), 精确至 0.000 1 g, 置于 100 mL 的干燥反应瓶中, 加入 10 mL 磷酸, 置于小电炉上加热至沸, 并继续在微沸下加热至无大气泡、液面平静、无白烟出现时为止。取下放冷, 向反应瓶中加入 10 mL 氯化亚锡-磷酸溶液, 按仪器装置图连接各部件。开动空气泵, 控制气体流量为 100 mL/min~150 mL/min(每秒 4 个~5 个气泡), 加热煮沸并微沸 15 min, 停止加热。

提示: 试验结束时反应瓶中的溶液温度较高, 注意冷却后再洗涤反应瓶。

关闭空气泵, 把插入吸收液内的玻璃导气管作为搅棒, 将溶液冷却至室温, 加入 10 mL 明胶溶液, 加入 15.00 mL 碘酸钾标准滴定溶液 (V_5), 在充分搅拌下加入 40 mL 盐酸(1 + 1), 用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色, 加入 2 mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色消失 (V_6)。如果 V_6 小于 1.5 mL, 用减少一半的试样质量重新试验。建议碘酸钾标准滴定溶液的加入量见表 1-4。

表 1-4 建议碘酸钾标准滴定溶液的加入量

硫酸盐三氧化硫含量 %	称样量 g	碘酸钾标准滴定溶液加入量 mL
1.5 ~ 2.0	0.5	9~12
2.0 ~ 2.5	0.5	11 ~ 14
2.5~3.0	0.5	13 ~ 16
3.0~3.5	0.5	15 ~ 18
3.5~4.0	0.5	17 ~ 20

9.3 结果的计算与表示

硫酸盐三氧化硫的质量分数 ω_{SO_3} 按式(1-13)计算:

$$\begin{aligned}\omega_{SO_3} &= \frac{1.201 \times [(V_5 - K_2 \times V_6) - (V'_5 - K_2 \times V'_6)]}{m_{19} \times 1000} \times 100 \\ &= 0.1201 \times \frac{[(V_5 - K_2 \times V_6) - (V'_5 - K_2 \times V'_6)]}{m_{19}}\end{aligned}\quad (1-13)$$

式中:

ω_{SO_3} ——硫酸盐三氧化硫的质量分数, %;

V_5 ——加入碘酸钾标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_6 ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V'_5 ——空白试验加入碘酸钾标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V'_6 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

K_2 ——碘酸钾标准滴定溶液与硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积比;

m_{19} ——试料的质量, 单位为克(g);

1.201——碘酸钾标准滴定溶液对三氧化硫的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL)。

10. 硫酸盐三氧化硫的测定——库仑滴定法(代用法)

10.1 方法提要

试样经甲酸处理, 将硫化物分解除去。在催化剂的作用下, 于空气流中燃烧分解, 试样中硫生成二氧化硫并被碘化钾溶液吸收, 以电解碘化钾溶液所产生的碘进行滴定。

试样中含有大量的硫化物(S²⁻)或其他状态的硫时, 硫化物或其他状态的硫可能未完全被甲酸所分解, 将给测定结果造成正误差, 如掺入大量矿渣的水泥。

10.2 分析步骤

使用库仑积分测硫仪进行测定, 将管式高温炉升温并控制在 1150°C~1200°C。

开动供气泵和抽气泵并将抽气流量调节到约 1000 mL/min。在抽气下, 将约 200 mL~300 mL 电

溶液加入电解池内(电解液的加入量按仪器说明书要求加入), 开动磁力搅拌器。

调节电位平衡: 在瓷舟中放入少量含一定硫的试样, 并盖一薄层五氧化二钒, 将瓷舟置于一稍大的石英舟上, 送进炉内, 库仑滴定随即开始。如果试验结束后库仑积分器的显示值为零, 应再次调节直至显示值不为零为止。

称取(0.05 ± 0.01)g 试样 (m_{20}), 精确至 0.000 1 g, 将试样均匀地平铺于瓷舟中, 慢慢滴加 4 滴~5 滴甲酸 (1 + 1), 用拉细的玻璃棒沿舟方向搅拌几次, 使试样完全被甲酸润湿, 再用 2 滴~3 滴甲酸 (1 + 1) 将玻璃棒上沾有的少量试样冲洗于瓷舟中, 将瓷舟放在电炉上, 控制电炉丝呈暗红色, 低温加热并烤干, 防止溅失, 再升高温度加热 3 min~5 min。取下冷却后在试料上覆盖一薄层五氧化二钒, 将瓷舟置于石英舟上, 送进炉内, 库仑滴定随即开始, 试验结束后, 库仑积分器显示出硫的毫克数 (m_{21})。并用有证标准样品/标准物质进行校正。

10.3 结果的计算与表示

硫酸盐三氧化硫的质量分数 ω_{SO_3} 按式 (1-14) 计算:

$$\omega_{SO_3} = \frac{(m_{21} - m'_{21}) \times 2.50}{m_{20} \times 1000} \times 100 = \frac{(m_{21} - m'_{21}) \times 0.250}{m_{20}} \quad (1-14)$$

式中:

ω_{SO_3} ——硫酸盐三氧化硫的质量分数, %;

m_{21} ——库仑积分器上显示的硫的质量, 单位为毫克 (mg);

m'_{21} ——空白试验库仑积分器上显示的硫的质量, 单位为毫克 (mg);

m_{20} ——试料的质量, 单位为克 (g);

2.50——硫对三氧化硫的换算系数。

11 硫酸盐三氧化硫的测定——离子交换法(代用法)

在水介质中, 用氢型阳离子交换树脂对水泥中的硫酸钙进行两次静态交换, 生成等物质的量的氢离子, 以酚酞为指示剂, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。

本方法只作为企业生产控制用, 只适用于掺加天然石膏的水泥, 不适用于掺加工业副产石膏的水泥以及水泥生料, 试样中的氟、氯、磷元素给测定结果造成正误差。具体分析步骤及结果计算, 请参考标准。

12 氯离子的测定——(自动)电位滴定法(代用法)

12.1 方法提要

用硝酸分解试样。加入氯离子标准溶液, 提高检测灵敏度。然后加入过氧化氢以氧化共存的干扰组分, 并加热溶液。冷却到室温, 用氯离子电位滴定装置测量溶液的电位, 用硝酸银标准滴定溶液滴定。

12.2 分析步骤

称取约 5 g 试样 (m_{22}), 精确至 0.000 1 g, 置于 250 mL 干烧杯中, 加入 20 mL 水, 搅拌使试样完全分散, 然后在搅拌下加入 25 mL 硝酸 (1 + 1), 加水稀释至 100 mL。加入 2.00 mL 氯离子标准溶液和 2 mL 过氧化氢, 盖上表面皿, 加热煮沸, 微沸 1 min~2 min, 冷却至室温, 用水冲洗表面皿和玻璃棒, 并从烧杯中取出玻璃棒, 放入一根磁力搅拌棒。把烧杯放在磁力搅拌器上, 用氯离子电位滴定装置测量溶液的电位, 在溶液中插入氯离子电极和甘汞电极, 开始搅拌。用硝酸银标准滴定溶液逐渐滴定, 化学计量点前后, 每次滴加 0.10 mL 硝酸银标准滴定溶液, 记录滴定管读数和对应的毫伏计读数。计量点前, 毫伏计读数变化越来越大; 过计量点后, 每滴加一次溶液, 变化又将减小。继续滴定至毫伏计读数变化不大时为止。用二次微商法计算或氯离子电位滴定装置计算出消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积 (V_7)。

12.3 空白试验

吸取 2.00 mL 氯离子标准溶液放入 250 mL 烧杯中, 加水稀释至 100 mL。加入 2 mL 硝酸 (1 + 1)

和 2 mL 过氧化氢, 盖上表面皿, 加热煮沸, 微沸 1 min~2 min。冷却至室温。以下按 12.2 用硝酸银标准溶液滴定(V_7')。

12.4 结果的表示和计算

氯离子的质量分数 ω_{SO_3} 按式(1-15)计算:

$$\omega_{\text{Cl}^-} = \frac{T_{\text{Cl}^-} \times (V_7 - V_7')}{m_{22} \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{Cl}^-} \times (V_7 - V_7') \times 0.1}{m_{22}} \quad (1-15)$$

式中:

ω_{SO_3} ——氯离子的质量分数, %;

T_{Cl^-} ——硝酸银标准滴定溶液对氯离子的滴定度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_7 ——滴定时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_7' ——滴定空白时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为毫升(mL);

m_{22} ——试料的质量, 单位为克(g)

13 氯离子的测定—离子色谱法(代用法)

13.1 方法提要

用硝酸分解试样。试样溶液进入离子交换树脂为固定相的离子色谱柱, 经适当的淋洗液洗脱, 被测阴离子由于其在色谱柱上的保留特性不同而分离, 再流经自再生电解抑制器时, 由抑制器扣除淋洗液背景电导, 增加被测离子的电导响应值, 最后通过电导检测器检测, 检测氯离子色谱峰的峰面积或峰高。

13.2 分析步骤

称取约 1 g 试样(m_{23}), 精确至 0.0001g。置于 100 mL 干烧杯中, 加入 30 mL 水, 搅拌使试样完全分散, 然后在搅拌下加入 0.5 mL 硝酸, 加入 30 mL 水, 加热煮沸, 微沸 1 min~2 min。用快速滤纸过滤, 滤液收集于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摆匀。

碳酸盐淋洗液参考色谱条件及色谱图参见 GB/T176-2017 附录 B。

将空白溶液和试样溶液注入离子色谱中分离, 得到色谱图, 测定所得色谱峰的峰面积或峰高。在工作曲线上求出氯离子的浓度(C_2)。

13.3 结果的计算与表示

氯离子的质量分数 ω_{Cl^-} 按式(1-16)计算:

$$\omega_{\text{Cl}^-} = \frac{C_2 \times 100}{m_{23} \times 1000} \times 100 = \frac{C_2 \times 10}{m_{23}} \quad (1-16)$$

式中:

ω_{Cl^-} ——氯离子的质量分数, %;

C_2 ——扣除空白试验值后测定溶液中氯离子的浓度, 单位为毫克每毫升(mg/mL);

m_{23} ——试料的质量, 单位为克(g);

100——试样溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

14 氧化钾和氧化钠的测定—原子吸收分光光度法(代用法)

14.1 方法提要

用氢氟酸-高氯酸分解试样, 以锂盐消除硅、铝、钛等的干扰, 在空气-乙块火焰中, 分别于波长 766.5 nm 处和波长 589.0 nm 处测定氧化钾和氧化钠的吸光度。

14.2 分析步骤

直接取用 5.2.1 中溶液 C, 用原子吸收分光光度计, 在空气-乙块火焰中, 分别用钾元素空心阴极灯于波长 766.5 nm 处和钠元素空心阴极灯于波长 589.0 nm 处, 测定溶液的吸光度, 在工作曲线上求出氧化钾的浓度(C_3)和氧化钠的浓度(C_4)。

14.3 结果的计算与表示

氧化钾和氧化钠的质量分数 ω_{K_2O} 和 ω_{Na_2O} 分别按式(1-17)和式(1-18)计算:

$$\omega_{K_2O} = \frac{C_3 \times 250}{m_{10} \times 10^6} \times 100 = \frac{C_3 \times 0.025}{m_{10}} \quad (1-17)$$

$$\omega_{Na_2O} = \frac{C_4 \times 250}{m_{10} \times 10^6} \times 100 = \frac{C_4 \times 0.025}{m_{10}} \quad (1-18)$$

式中:

ω_{K_2O} —— 氧化钾的质量分数, %;

ω_{Na_2O} —— 氧化钠的质量分数, %;

C_3 —— 扣除空白试验值后测定溶液中氧化钾的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

C_4 —— 扣除空白试验值后测定溶液中氧化钠的浓度, $\mu\text{g/mL}$;

m_{10} —— 5.2.1 中试料的质量, 单位为克(g);

250 —— 测定溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

七、射线荧光分析方法

1. 方法提要

X 射线荧光分析方法(XRF) 测定 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 SO_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 TiO_2 、 Cl^- 、 P_2O_5 和 SrO 等成分, 在玻璃熔片或压片上测量待测元素特征 X 射线的强度, 根据校准曲线或校正方程来分析, 计算出待测成分的含量。如果元素间的效应显著影响校准精度, 需进行元素间干扰效应校正。该方法是基于熔融样片或压片, 使用标准样品/标准物质进行分析确认其技术指标, 则分析结果认为同等有效。

2. 试剂

2.1 纯试剂

所用试剂应不低于分析纯, 尽可能使用纯的氧化物或碳酸盐, 除了不能形成稳定的氧化物或碳酸盐的元素, 如硫、氯、溴和磷等, 但需要保证准确的化学计量。

制备熔片时称量的试剂应无水(或对水分进行校正), 氧化物应不含二氧化碳, 应知道试剂的氧化态。用规定的程序来保证正确的氧化态。

用于制备校准标准熔片的试剂应该是纯的氧化物或碳酸盐, 其纯度应不低于 99.95% (不含水分和二氧化碳)。

所使用试剂的组成应该是已知化学计量的, 为此在使用前应进行如下处理:

a) 二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3) 和氧化镁(MgO) 的烧失量测定步骤如下:

- 1) 灼烧试剂, 如在 $(1175 \pm 25)^\circ C$ 或 $950^\circ C \sim 1000^\circ C$ 温度下灼烧 2 h。
- 2) 在干燥器中冷却至室温后使用。
- 3) 依据烧失量, 称量适宜质量的未灼烧试剂制备熔片。

b) 三氧化二铁(Fe_2O_3)、氧化钛(TiO_2) 进行如下干燥:

- 1) 灼烧试剂, 如在 $(950 \pm 25)^\circ C$ 温度下灼烧 1 h。
- 2) 在干燥器中冷却至室温后使用。

c) 碳酸钙($CaCO_3$)、碳酸锶($SrCO_3$)、碳酸钾(K_2CO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3) 和磷酸二氢钾(KH_2PO_4) 进行如下干燥:

- 1) 干燥试剂, 如在 $105^\circ C \sim 110^\circ C$ 温度下烘干 2 h。
- 2) 在干燥器中冷却至室温后使用。

2.2 熔剂

2.2.1 熔剂的选择

XRF 熔样制片法的优点之一是有多种熔剂可供选择。对于一个给定的校准程序, 应始终使用相同的熔剂。通常用于水泥分析的熔剂: 质量分数 67%四硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) +33%偏硼酸锂 (LiBO_2)、 100%四硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 或它们的其他比例的混合物。

预先熔融熔剂的优点是水分含量低。已经证明减小熔剂颗粒粒度能改善在给定温度下的焰融状况。

2.2.2 熔融

在确定的条件下应使试样全部被熔剂熔解, 而且在熔样制片过程中不应溢出。

2.2.3 熔剂的纯度

熔剂相对于被测元素应无杂质, 但应对每批试剂进行检验。当更换试剂批次时, 应制作玻璃熔片进行检查。

2.2.4 熔剂中的水分

预先熔融过的熔剂的烧失量质量分数不应超过 0.50%, 如果熔剂中含有水分, 应先在适宜的温度下烘干。

2.2.5 溶剂与试料的比例

熔剂与试料质量的比例(稀释比)选择应满足给定的技术要求。在校准时所用的熔剂与试料的质量比例也同样应用于其后的分析中。熔剂与试料质量的比例大于 1 时, 熔剂中的杂质会影响测定结果。熔剂的比例越高, 影响越大。根据特定的铸模来选择试料和熔剂的总质量, 且该质量要保持不变。

2.2.6 脱模剂

必要时可使用少量的脱模剂, 加到熔融物中可以防止冷却时玻璃熔片发生破裂并易于脱模, 如溴化锂、溴化铵、碘化锂、碘酸锂或碘化铵。如果使用脱模剂, 所有的熔片都应使用相同量的脱模剂并采用相同的制片步骤。

2.2.7 氧化剂

如果试样中含有一定量的低价态元素, 在熔片时加入少量的氧化性物质, 如硝酸铵。

2.2.8 重元素吸收剂

重元素吸收剂可以混在熔剂里, 为了减少或抵消基体效益, 如五氧化二钒或氧化镧。对其要求是:

- a) 尽管灵敏度降低, 但仍需满足性能指标要求。
- b) 重元素不应与任何待测元素有谱线重叠。

2.3 粘合剂

使样品易于高压成型, 已经验证了其对被测元素分析的影响, 在研磨样品制备压片时使用。当更换粘结剂时, 应进行制片的验证检查。常用的粘结剂有硼酸、纤维素、淀粉、石蜡、硬脂酸等。

2.4 助磨剂

提高研磨效率的添加剂, 如三乙醇胺、乙醇、异丙醇等。

3 仪器与设备

3.1 X 射线荧光分析仪

能够满足性能指标的要求。

提示: 应根据试样的种类、仪器的类型、被测元素及其含量等, 设定适当的测量条件以达到性能指标的要求。

3.2 天平

精确至 0.0001g。

3.3 钳金坩埚和铸模

坩埚和铸模应是铂合金, 如 95%铂/5%金。铸模内部底面应保持光洁平整且无缺陷。

为达到准确的分析, 熔器的清洗是很重要的。例如, 可以用盐酸(1 + 10)或柠檬酸 (150g/L)

煮沸清洗。

3.4 盖子

可选择用铂合金制成。

3.5 熔炉

用于灼烧试剂或熔融样品的熔炉, 如电阻炉、高频感应电炉, 可控制温度高达 1 000°C, 精确至 ±25°C

3.6 自动熔样设备

用于自动制备玻璃熔片。

3.7 冷却装置

冷却装置可采用压缩空气喷嘴对准模底部的中心位置直吹, 使熔体快速冷却, 以得到均匀的玻璃熔片并且容易与铸模分离; 也可采用水冷却金属板。通常情况下, 在空气中冷却就可以满足要求。

3.8 流动气体

该气体用于有流气式正比计数器的 X 射线荧光分析仪。

尽可能保持在恒定的室温。为了防止正比计数器灵敏度的漂移, 控制气瓶及输送管线的温度是非常重要的。输送管道应尽可能短, 并且尽可能放在安置光谱仪的温控室内。若不可能, 应将气瓶放置在温度控制柜(室温±2°C)内。同样的原因, 新气瓶在使用前应在房间内至少恒温 2 h。

气瓶中的气体快用尽时, 气体的组成会发生变化。应在气体全部用尽前及时更换气瓶。

3.9 粉磨设备

粉磨设备能将样品粉磨至适宜细度, 如圆盘磨。必要时可加入粘合剂。

3.10 压片机

在一定压力条件下, 将粉末样品压制具有一定强度且分析表面平滑、无明显裂纹等缺陷的试样片。

3.11 模具

具有适宜的强度, 能承受压力, 不变形, 具有适宜的尺寸, 用其压制的样片能满足 X 射线光谱仪分析的需要。

4 试样片的制备

4.1 玻璃熔片的制备

4.1.1 试样的称量

按选择的稀释比分别称量试样、熔剂和脱模剂, 精确至 0.000 1g。脱模剂如为液态, 应通过微量吸管加入。所用试样可用下述两种方法之一进行称量。

a) 称量未灼烧过的试样

用未灼烧过的试样制备玻璃熔片时, 应称量试样的质量 (m_{24}) 按式 (1-19) 计算:

$$m_{24} = m_{25} \times \frac{100}{100 - \omega_{LOI}} \quad (1-19)$$

式中:

m_{24} ——应称量的未灼烧过的试样质量, 单位为克 (g);

m_{25} ——制备玻璃熔片所需的试样质量, 单位为克 (g);

ω_{LOI} ——测得的烧失量的质量分数, %。

b) 称量灼烧过的试样

按烧失量的测定方法灼烧试样。灼烧过的试样贮存于干燥器中。当用灼烧过的试样制备玻璃熔片时, 尽可能快速地称取试样, 以防止吸收水分和二氧化碳。

如果试样中碳酸盐含量较高, 灼烧时可能发生溅失; 如含有碳化物、铁或其他金属, 将与铂发生反应, 损坏坩埚。这时, 应该用灼烧过的试样制备玻璃熔片。

灼烧的试样质量不应超过 5g, 因为反复灼烧大量的试样很难达到恒量。如果灼烧大量的试样时, 应将第一次灼烧后的大块试料碾碎。

4.1.2 熔样步骤

熔样前, 需把试样、熔剂和脱模剂充分混合。如果使用液体脱模剂, 熔样前应先将试样和熔剂进行混合, 在低温下加热除去水分, 然后再加入液体脱模剂。在选定的控制温度的电炉内, 在规定的时间里(如 15 min)熔融该混合物, 其间不时地摇动, 直至试样熔解, 且熔融物均匀。

应根据试样和被测元素的类型选择适宜的熔融温度和熔融时间。对于要检测的易挥发性元素, 如硫酸盐、硫化物、氯化物或碱金属元素化合物, 应降低熔融温度, 或使用压片技术, 以达到所需的精度。分两个阶段升高温度, 可以提高测定精度。

4.1.3 玻璃熔片的铸造

熔片的测量表面平整光滑, 无气泡, 无污点, 应用以下方法制备玻璃熔片:

- a) 炉外铸造: 按规定的时间熔融后从炉中取出铸模, 放在一个水平面上。从炉中取出坩埚, 立即取下坩埚的盖子, 将熔融物注入铸模里。
- b) 炉内铸造: 按规定的时间熔融后取出坩埚盖子, 在炉内将熔融物注入铸模里, 尽可能地将熔融物全部转移至铸模里。从炉中取出铸模, 放在一个水平面上。
- c) 二合一熔铸模具: 按规定的时间熔融后从炉中取出熔铸模具, 摆动, 确保将全部熔融物转移至圆的模具中。
- d) 喷灯加热模具: 将制备好的熔融物注入预热的铸模中后, 关闭喷灯。
- e) 在熔铸模具内: 熔融之后, 将熔融物留在熔盘中, 从炉中取出熔盘。

4.1.4 熔片的冷却

将铸模放在水平面上冷却。

如果需要快速冷却, 当熔体由红热状态冷却后, 将铸模置于压缩空气流上方的水平位置冷却(或用水冷板)。使压缩空气能直接吹至铸模底部中心。当熔片已成固体并自动脱模后, 关掉压缩空气。

有必要在此阶段小心地轻敲铸模, 促使熔片从铸模中脱模。

4.2 自动制备玻璃熔片

可用自动熔样设备制备熔片。

4.3 玻璃熔片的贮存

要防止由于温度和湿度条件不适宜而导致熔片损坏, 例如可以将熔片贮存于聚乙烯自封袋中。如果实验室条件可以适当控制(如有空调), 应将袋子放在干燥器中。若环境条件不能控制, 应将其贮存于 25℃~30℃ 的温控箱中。

如果压片贮存的时间较短, 可以不包装而直接放入干燥器中。

聚乙烯袋中所含的抗硬化剂可对玻璃熔片表面产生污染(此影响对轻元素较为明显)。长期贮存后, 用前应用乙醇或丙酮彻底清洗玻璃熔片表面。

4.4 直接压片

4.4.1 一般要求

采用粉末压片时, 样品应首先进行粉磨, 为防止样品粘磨和改善粉末压片质量, 可使用不超过 3% 的粘合剂。

4.4.2 操作步骤

称取试样, 精确至 0.1 g。试样的量应能够填满模具, 并适当过量。研磨至合适的细度, 必要时可添加粘合剂。将磨细试样置于压片模具中, 铺平。以一定的速率和时间压片, 确保压片表面光洁、无杂质、不开裂。按 4.3 贮存备用。

5. 校准和验证

5.1 系列校准标准样品的配制

使用与待测试样相同的物料、纯试剂、标准样品/标准物质, 制备一系列熔片或压片作为校准标

准样品。该系列校准样品应覆盖每种被测元素的浓度范围, 且应有较均等的含量梯度, 校准样品中每种元素变化应相互独立。每一系列至少 7 个样品, 通常制备的系列校准样品 10 个以上。

5.2 验证校准曲线用有证标准样品/标准物质或质控标准样品

不使用制备的校准标准样品, 可以选择一个或多个质控标准样品, 其成分在每种被测元素 的校准范围内, 与系列校准标准样品同源, 制备方法亦同; 也可以准备能满足上述要求的有证标准样品/标准物质, 需采用熔片法, 直接压片可能不适宜。

5.3 校准曲线

在选定的工作条件下, 用 X 射线荧光光谱仪测量一系列的校准标准样品或试样成分相近的有证标准样品/标准物质熔片或压片中的每种被测元素的谱线强度。在测量得到的 X 射线强度与元素浓度之间建立校准关系, 包括对质量吸收的校正和谱线叠加的校正。

6. 结果的计算与表示

通过校正过的校准曲线计算熔融基中各种元素的浓度, 必要时考虑元素间的干扰。

直接粉末压片法的测定结果, 通过校准曲线和方程, 计算被测元素的浓度, 结果以质量分数表示。

熔融法的测定结果, 根据未灼烧试样 (收到基) 中烧失量 (ω_{LOI}) 的结果, 按式 (1-20) 将灼烧基结果换算成收到基结果:

$$\omega_{Rec} = \omega_{Ign} \times \frac{100 - \omega_{LOI}}{100} \quad (1-20)$$

式中:

ω_{rec} ——试样的收到基中某成分的测定结果, %;

ω_{Ign} ——试样的灼烧基中某成分的测定结果, %;

ω_{LOI} ——未灼烧试样中烧失量的质量分数, %。

八、电感耦合等离子体发射光谱法

方法提要: 试料经氢氟酸-高氯酸分解, 盐酸浸取, 溶液经 ICP-OES 检测, 不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱, 分别测定待测元素的发射光谱强度。特征光谱的强弱与试样中原子浓度有关, 通过与标准溶液相对应的元素光谱强度进行比较, 定量测定试样中 Fe_2O_3 、 Al_2O_5 、 MgO 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 ZnO 、 P_2O_5 、 SO_3 含量。

具体测定步骤与结果计算参见 GB/T176-2017。

第二章 混凝土拌合用水

一、概念

混凝土用水是混凝土拌合用水和混凝土养护用水的总称, 包括饮用水、地表水、地下水、再生水、混凝土企业设备洗刷水和海水。地表水指存在于江、河、湖、塘、沼泽和冰川等中的水; 地下水指存在于岩石缝隙或土壤孔隙中可以流动的水; 再生水指污水经适当再生工艺处理后具有使用功能的水; 不溶物指在规定的条件下, 水样经过滤, 未通过滤膜部分干燥后留下的物质; 可溶物指在规定的条件下, 水样经过滤, 通过滤膜部分干燥蒸发后留下的物质。

《混凝土用水标准》 JGJ63-2006 中规定混凝土拌合用水不应有漂浮明显的油脂和泡沫, 不应有明显的颜色和异味。混凝土企业设备洗刷水不宜用于预应力混凝土、装饰混凝土、加气混凝土和暴露于腐蚀环境的混凝土; 不得用于使用碱活性或潜在碱活性骨料得混凝土。未经处理的海水严禁用于钢筋混凝土和预应力混凝土。在无法获得水源的情况下, 海水可用于素混凝土, 但不宜用于装饰混凝土。

二、技术要求及检验方法

1、技术要求

《混凝土用水标准》 JGJ63-2006 对水质的要求见表 2-1。

表 2-1 混凝土拌合用水水质要求

项 目	预应力混凝土	钢筋混凝土	素混凝土
pH 值	≥5.0	≥4.5	≥4.5
不溶物 (mg/L)	≤2000	≤2000	≤5000
可溶物 (mg/L)	≤2000	≤5000	≤10000
Cl ⁻ (mg/L)	≤500	≤1000	≤3500
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	≤600	≤2000	≤2700
碱含量 (mg/L)	≤1500	≤1500	≤1500

注: 碱含量按 $\text{Na}_2\text{O}+0.658\text{K}_2\text{O}$ 计算值来表示。采用非碱活性骨料时, 可不检验碱含量。

混凝土养护用水可不检验不溶物和可溶物, 其它指标应符合表中技术要求。

2、检验方法

- (1) pH 值: 《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》 GB/T 6920-86;
- (2) 不溶物: 《水质 悬浮物的测定 重量法》 GB/T 11901-89;
- (3) 可溶物: 《生活饮用水标准检验法》 GB/T 5750.4-2006 (溶解性总固体检验法);
- (4) 氯化物: 《水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法》 GB/T 11896-1989;
- (5) 硫酸盐: 《水质 硫酸盐的测定 重量法》 GB/T 11899-1989;
- (6) 碱含量: 《水泥化学分析方法》 GB/T 176-2017(火焰光度计法)。

三、取样和留样

- 1、水样不少于 5L, 取水应具有代表性。
- 2、采集水样的容器应无污染; 容器应用待测水样冲洗三次再灌装, 并应密封待用。
- 3、地表水宜在水域中心部位、距水面 100mm 以下采集, 并应记载季节、气候、雨量及周边环境情况。
- 4、地下水应在放水冲洗管道后接取, 或直接用容器采集; 不得将地下水积存于地表后再从中采集。
- 5、再生水应在取水管线终端接取。
- 6、混凝土企业设备洗刷水应沉淀后, 在池中距水面 100mm 以下采集。

四、检验期限和频率

- 1、水质全部检验项目宜在去取样后 7 天内完成。
- 2、地表水、地下水、再生水和混凝土企业设备洗刷水在使用前应进行检验; 在使用期间, 检验频率宜符合下列要求:

- (1) 地表水每 6 个月检验一次;
- (2) 地下水每年检验一次;
- (3) 再生水每 3 个月检验一次; 质量稳定后, 可每 6 个月检验一次;
- (4) 混凝土企业设备洗刷水每 3 个月检验一次; 质量稳定后, 可每年检验一次;
- (5) 当发现水受到污染和对混凝土性能有影响时, 应立即检验。

五、试验方法

1、pH 值

(1) 原理

本方法以 pH 复合电极代替玻璃电极和饱和甘汞电极, 用经 pH 标准缓冲溶液校准好的 pH 计(酸度计)直接测定水样的 pH 值。

(2) 仪器设备

pH 计(酸度计): 测量范围 0~14pH; 读数精度不低于 0.1pH 单位;

pH 复合电极;

烧杯: 50mL;

温度计: 0~100°C。

(3) 试剂

下列试剂均应以新煮沸并放冷的纯水配制, pH 值以 6.7~7.3 为宜, 配成的溶液应贮存在聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶内。此类溶液应于 1~2 个月内使用, 当发现有浑浊、发霉或沉淀现象时, 不能继续使用。pH 标准缓冲液可按下列方法配制, 也可用商品试剂包配制。在 4°C 冰箱内存放, 且用过的标准溶液不允许再倒回去, 这样可延长使用期限。

①pH 标准缓冲液甲: 称取 10.12g 经 110~130°C 烘干 2~3h 并冷却至室温的苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 溶于纯水中, 并定容至 1000mL。此溶液的 pH 值在 25°C 时为 4.008。

②pH 标准缓冲液乙: 分别称取经 110~130°C 烘干 2~3h 并冷却至室温的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 3.388g, 磷酸氢二钠 (Na_2HPo_4) 3.533g, 一并溶于纯水中, 并定容至 1000mL。此溶液的 pH 值在 25°C 时为 6.865。

③pH 标准缓冲液丙: 为了使晶体具有一定的组成, 应称取与饱和溴化钠(或氯化钠加蔗糖)溶液(室温)共同放置在干燥器中平衡两昼夜的硼砂 3.80g ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 溶于纯水中, 并定容至 1000mL。此溶液的 pH 值在 25°C 时为 9.180。

上述三种标准缓冲溶液的 pH 值在不同温度条件下稍有差异, 见表 2-2。

表 2-2 标准缓冲溶液在不同温度条件下的 pH 值

温度 (°C)	pH 标准缓冲溶液		
	甲	乙	丙
5	3.999	6.951	9.395
10	3.998	9.923	9.332
15	3.999	6.900	9.276
20	4.002	6.881	9.225
25	4.008	6.865	9.180
30	4.015	6.853	9.139
35	4.024	6.844	9.102
40	4.035	6.838	9.068
45	4.047	6.834	9.038
50	4.060	6.833	9.011
55	4.075	6.834	8.985
60	4.091	6.836	8.962

(4) 检验步骤

①电极准备

将 pH 复合电极的套子取下, 将电极上部的塞子拔出, 用蒸馏水冲干净电极的玻璃球泡, 将球泡浸在蒸馏水中。对于长期不用的电极, 参考所使用说明书进行活化后使用。

② 仪器校准

操作程序按仪器使用说明书进行。先将水样与标准缓冲溶液调到同一温度, 记录测定温度, 并将仪器温度补偿旋钮调至该温度上。首先用与水样 pH 相近的一种标准缓冲溶液校正仪器(可先用 pH 试纸测定水样的 pH 范围, 通常接近中性)。从标准缓冲溶液中取出电极, 用纯水彻底冲洗并用滤纸吸干。再将电极浸入第二种标准缓冲溶液中, 小心摇动, 静置, 仪器示值与第二种标准缓冲溶液在该温度时的 pH 值之差不应超过 0.1pH 单位, 否则就应调节仪器斜率旋钮, 必要时应检查仪器、电极或标准缓冲液是否存在故障。重复上述校正工作, 直至示值正常时, 方可用于测定水样。

③水样的测定

测定水样时, 先用纯水认真冲洗电极, 再用水样冲洗, 然后将电极浸入水样中, 小心摇动或进行搅拌使其均匀, 静置, 待读数稳定时记录指示值, 即为水样 pH 值。

重复校准仪器并测定水样, 取两次测定结果平均值。

注意:

①及时补充 pH 复合电极中的电解液, 可用滴管将饱和 KCl 溶液从电极上部的小口加入。

②每次电极放入溶液前都必须用蒸馏水冲洗干净, 并用滤纸吸干。注意玻璃球泡与护套之间的空隙也要吸干。

③擦干电极时注意动作轻柔, 防止将玻璃球泡刮毛。

2、不溶物

(1) 原理

不溶物指在规定条件下, 水样经过滤, 未通过滤膜部分干燥后留下的物质。

(2) 仪器、设备

分析天平: 感量 0.1 mg;

电热恒温干燥箱(烘箱);

全玻璃微孔滤膜过滤器;

CN-CA 滤膜、孔径 0.45μm、直径 60mm;

吸滤瓶、真空泵;

常用的玻璃仪器。

(3) 分析步骤

①滤膜准备: 将滤膜放在事先恒重的称量瓶里, 移入烘箱内在 103~105℃下烘干 0.5h 后, 取出, 放在干燥器内冷却至室温, 用分析天平称重。重复烘干、称重直至恒重(两次称量差≤0.2mg)。将恒重的微孔滤膜正确的放在滤膜过滤器的滤膜托盘上, 加盖配套的漏斗, 并用夹子固定好。以蒸馏水湿润滤膜, 并不断吸滤。

②水样测定: 剧烈振荡水样, 迅速量取 100mL 或适量水样(采取的不溶物量最好在 5~100mg 之间), 并使之全部通过滤膜。再以每次 10mL 蒸馏水连续洗涤三次, 继续吸滤以除去痕量水分。停止吸滤后, 仔细取出截有不溶物的滤膜放在原恒重的称量瓶里, 移入烘箱内在 103~105℃下烘干 1h 后, 取出, 放在干燥器内冷却至室温, 用分析天平称重。**重复烘干、称重直至两次称量差≤0.4mg 为止。**

(4) 计算

$$\text{不溶物 C (mg/L)} = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^6}{V} \quad (2-1)$$

式中 m_i ——滤膜+称量瓶重量(g);

m_2 ——不溶物+滤膜+称量瓶重量(g);
 V ——水样体积(mL)。

3、可溶物

(1) 原理

可溶物指在规定条件下, 水样经过滤, 通过滤膜部分干燥蒸发后留下的物质, 包括不易挥发的可溶盐类, 有机物以及能通过滤膜的不溶解微粒等。

(2) 仪器、设备

分析天平: 感量 0.1mg;
 水浴锅;
 电热恒温干燥箱;
 瓷蒸发皿: 100mL;
 干燥器: 用硅胶作干燥剂;
 中速定量滤纸或滤膜(孔径 0.45 μm) 及相应玻璃滤器。

(3) 试剂

1%碳酸钠溶液: 称取 10g 无水碳酸钠溶于纯水中, 稀释至 1000mL。

(4) 分析步骤

①溶解性总固体在 105±3℃烘干

a、将蒸发皿洗净, 放在 105±3℃烘箱内烘干 0.5h。取出, 放在干燥器内冷却至室温, 在分析天平上称重。**重复烘干、称重直至两次称量差≤0.4mg为止。**

b、将水样用滤纸过滤。用无分度吸管吸取震荡均匀的滤过水样 100mL 于蒸发皿内, 将蒸发皿置于水浴上蒸干(水浴液面不要接触皿底)。将蒸发皿移入 105±3℃烘箱内, 烘干 1h 取出并放入干燥器内, 冷却至室温, 称重。**重复烘干、称重直至两次称量差≤0.4mg为止。**

②溶解性总固体在 180±3℃烘干

a、将蒸发皿洗净, 放在 180±3℃烘箱内烘干 0.5h。取出, 放在干燥器内冷却至室温, 在分析天平上称重。重复烘干、称重直至两次称量差≤0.4mg为止。

b、用无分度吸管吸取震荡均匀的滤过水样 100mL 于蒸发皿内, 准确加入 25.0mL 1% 碳酸钠溶液于蒸发皿内, 混匀。按 105℃烘干的方法在 180±3℃下烘干至恒重。同时做一对只加 25.0mL 1% 碳酸钠溶液的空白。计算水样结果时减去碳酸钠空白的重量。

③烘干温度一般采用 105±3℃时, 不能彻底除去高矿化度水样中盐类所含的结晶水。采用 180±3℃的烘干温度, 可得到较为准确的结果。

(5) 计算

$$\text{可溶物 C (mg/L)} = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^6}{V} \quad (2-2)$$

式中 m_1 ——空蒸发皿重量(g);
 m_2 ——空蒸发皿和可溶物重量(g);
 V ——水样体积(mL)。

4、氯离子

(1) 原理

本方法以铬酸钾作指示剂, 在中性至弱碱性(pH6.5~10.5)条件下, 用硝酸银标准溶液滴定水样中的氯化物, 由于氯化银的溶解度小于铬酸银的溶解度, 氯化物首先被完全沉淀出来, 然后铬酸盐以铬酸银的形式沉淀出来, 产生砖红色, 指示滴定终点到达。

(2) 仪器、设备

分析天平: 感量 0.1 mg;

常用的玻璃仪器。

(3) 试剂

①酚酞指示剂: 称取 0.5g 酚酞溶于 50mL 95%乙醇溶液中。加 50mL 水, 再滴加 0.05mol/L 氢氧化钠溶液使呈微红色。

②氢氧化钠溶液: 浓度 0.05mol/L。

③过氧化氢: 浓度 30%。

④高锰酸钾(1/5KMnO₄): 浓度 0.01mol/L。

⑤硫酸(1/2H₂SO₄): 浓度 0.05mol/L

⑥氢氧化铝悬浮液: 溶解 125g 硫酸铝钾于 1L 蒸馏水中, 加热至 60℃, 然后边搅拌边缓缓加入 55mL 浓氨水, 放置约 1h 后, 移至大瓶中, 用倾泻法反复洗涤沉淀物, 直到洗出液不含氯化物为止, 用水稀释至约 300mL。

⑦氯化钠标准溶液(浓度为 0.0141mol/L, 即 1.00mL 含 0.50mg 氯化物): 准确称取 0.8245g 优级纯氯化钠试剂(预先在 500~600℃灼烧 0.5h, 置于干燥器中冷却至室温), 溶于纯水并定容至 1000mL。

⑧硝酸银标准溶液: 称取 2.3950g 于 105℃烘 0.5 h 的硝酸银, 溶于纯水并定容至 1000 mL, 贮存于棕色瓶中。用氯化钠标准溶液进行标定, 方法如下:

准确吸取 25.00mL 氯化钠标准溶液, 置于 250mL 锥形瓶中, 瓶下垫一块白色瓷板并置于滴定台上, 加纯水 25mL, 并加 2~3 滴 1%酚酞指示剂, 若显红色, 用 0.05mol/L 硫酸溶液中和恰至无色; 若不显红色, 则用 0.05mol/L 氢氧化钠溶液中和至红色, 然后以 0.05mol/L 硫酸溶液回滴恰至无色。加 1mL 铬酸钾指示剂, 用待标定的硝酸银溶液(盛于棕色滴定管)滴定至砖红色终点(该终点不是很明显, 溶液略显红色即为终点)。另取 50mL 纯水作空白试验(除不加氯化钠标准溶液和稀释用纯水外, 其它步骤同上)。

硝酸银溶液的浓度 M (mol/L) 按下式计算:

$$M = \frac{25.00 \times 0.0141}{V_c - V_b} \quad (2-3)$$

式中 M——硝酸银溶液的滴定度(mol/L);

V_c ——滴定氯化钠溶液时硝酸银溶液的用量(mL);

V_b ——滴定空白时硝酸银溶液的用量(mL)。

⑨铬酸钾溶液(50g/L): 称取 5g 铬酸钾溶于少量蒸馏水中, 滴加硝酸银溶液至有红色沉淀生成。摇匀, 静置 12h, 然后过滤, 将滤液稀释至 100mL。

(4) 分析步骤

①干扰的消除

a、若水样浑浊及带有颜色, 则取 150mL 或取适量水样稀释至 150mL, 置于 250mL 锥形瓶中, 加入 2mL 氢氧化铝悬浮液, 振荡过滤, 弃去最初的 20mL, 用干的洁净锥形瓶接取滤液备用。

b、若有机物含量高或色度高, 可用马弗炉灰化法预先处理水样。取 50mL 水样于瓷蒸发皿中, 调节 pH 至 8~9, 置水浴上蒸干, 然后放入马弗炉中在 600℃下灼烧 1h, 取出冷却后, 加 10mL 蒸馏水, 移入 250mL 锥形瓶中, 并用蒸馏水清洗三次, 一并转入锥形瓶中, 调节 pH 到 7 左右, 稀释至 50mL。

c、由有机质产生的较轻色度, 可以加入 0.01mol/L 高锰酸钾 2mL, 煮沸。再滴加乙醇以除去多余的高锰酸钾至水样褪色, 过滤, 滤液贮存于锥形瓶中备用。

d、若水样中含有硫化物、亚硫酸盐或硫代硫酸盐, 则加氢氧化钠溶液将水样调至中性或弱碱性, 加入 1 mL 30%过氧化氢溶液, 摆匀, 一分钟后加热 70~80℃, 以除去过量的过氧化氢。

②测定

a、吸取水样(或经预处理的水样) 50mL, 置于 250mL 锥形瓶中。

- b、加 2~3 滴酚酞指示剂, 用硫酸和氢氧化钠溶液调节至水样恰由红色变为无色。
 c、加入 1 mL 铬酸钾指示剂, 用硝酸银标准溶液滴定至砖红色为终点。同时取 50 mL 纯水做空白试验。
 d、若水样中氯化物含量大于 100 mg/L 时, 可少取水样并用纯水稀释至 100 mL 后进行滴定。

(5) 计算

$$C_{cl} = \frac{(V_2 - V_1) \times M \times 35.45 \times 1000}{V} \quad (2-4)$$

式中: C_{cl} — 水样中氯化物(以 Cl⁻计)含量(mg/L);

V_1 — 空白试验用硝酸银标准溶液量(mL);

V_2 — 水样测定用硝酸银标准溶液量(mL);

V — 水样体积(mL);

M — 硝酸银标准溶液的浓度(mol/L)。

(6) 例题

某水样测定氯化物, 取 100mL 进行滴定, 消耗 0.014 mol/L 的硝酸银 8.95mL, 同时测定空白, 消耗硝酸银 0.32mL, 则该水样的氯化物含量是:

$$c_{cl} = \frac{(8.95 - 0.32) \times 0.014 \times 35.45}{100} \times 1000 = 42.83(\text{mg/L}) \quad (2-5)$$

注意:

①本方法滴定不能在酸性条件下进行, 因在酸性介质中铬酸根与酸反应使得浓度降低, 影响等当点时铬酸银沉淀的生成。

②本方法滴定不能在强碱性条件下进行, 因为银离子将被氧化为氧化银沉淀。本法适应的 pH 范围为 6.5~10.5, 测定时应注意调节。

5、硫酸盐

(1) 原理

本方法采用在酸性条件下, 硫酸盐与氯化钡溶液反应生成白色硫酸钡沉淀, 沉淀反应在接近沸腾的温度下进行, 在陈化一段时间后将沉淀过滤, 用纯水洗至无氯离子, 烘干、灼烧沉淀, 根据硫酸钡的准确重量计算硫酸盐的含量。

(2) 仪器

高温炉: 最高温度 1000°C;

天平: 称量 100g (或 200g), 感量 0.1 mg;

瓷坩埚;

干燥器;

其它: 容量瓶、烧杯、致密定量滤纸。

(3) 试剂

① 0.1mol/L 硝酸银(分析纯)溶液: 将 1.7g 硝酸银溶解于 80mL 水中, 加 0.1mL 浓硝酸, 稀释至 100mL, 贮存于棕色瓶中, 避光保存长期稳定。

② 100g/L 氯化钡(分析纯)溶液: 将 50g 二水合氯化钡溶解并稀释至 500mL, 此溶液可长期稳定, 此溶液 1mL 可沉淀 40mg SO₄²⁻。

③ 1+1 盐酸(分析纯)溶液: 50mL 浓盐酸加 50mL 水。

④ 1g/L 甲基红指示剂溶液: 将 0.1g 甲基红溶解稀释到 100mL。

⑤ 1+1 氨水(分析纯)溶液: 50mL 浓氨水加 50mL 水。

(4) 分析步骤

①吸取水样 200 mL, 置于 400 mL 烧杯中, 加 2~3 滴甲基红, 用 1: 1 盐酸或氨水调至显橙黄色, 再多加 5~10 滴盐酸, 在不断搅动下加热, 趁热滴加 10 mL 10% 氯化钡至上部清液中不再产生沉淀

时, 再多加 2 mL 氯化钡溶液。温热至 80~90°C 下保持 2h, 或在室温下放置 6h 以上, 最好过夜以陈化沉淀。

②用致密定量滤纸过滤, 烧杯中的沉淀用热水(热水洗涤, 沉淀不容易附着在烧杯壁上)洗 2~3 次后移入滤纸, 再洗至无氯离子(用 1% AgNO₃ 检验), 但也不宜过多洗。附着在烧杯壁上的沉淀可用一小片滤纸擦洗, 最后一起转移到漏斗中。

③将沉淀和滤纸移入已灼烧恒重的坩埚中, 小心烤干(注意不可有明火), 灰化至灰白色, 移入 800°C 高温炉中灼烧 1h, 然后再干燥器中冷却至室温称重。直至灼烧至恒重(两次称重之差小于 0.2mg)。

(5) 计算

硫酸盐按下式计算:

$$C_{SO_4} (\text{mg/L}) = \frac{m_1 \times 0.4116 \times 10^6}{V} \quad (2-6)$$

式中: m_1 — 从水样中沉淀出来的硫酸钡质量(g);

V — 水样体积(mL);

0.4116——由硫酸钡(BaSO₄)换算成硫酸根(SO₄²⁻)的系数。

以两次测值的平均值作为试验结果。

(6) 例题

测定某水样的硫酸盐含量, 水样体积均为 200mL, 1、2、3、4 号坩埚分别重 14.0820g、16.4706g、13.0092g、15.6548g, 其中 1、2 号分析样品, 3、4 号为空白。沉淀灼烧后 1、2、3、4 号坩埚分别重 14.1562g、16.5441g、13.0104g、15.6562g。则该水样的硫酸盐含量为:

$$\begin{aligned} m_0 &= \frac{(13.0104 - 13.0092) + (15.6562 - 15.6548)}{2} = \frac{0.0012 + 0.0014}{2} = 0.0013(\text{g}) \\ m_1 &= \frac{(14.1562 - 14.0820) + (16.5441 - 16.4706)}{2} = \frac{0.0742 - 0.0735}{2} = 0.0738(\text{g}) \\ C_{SO_4} &= \frac{(m_1 - m_0) \times 0.4116 \times 10^6}{V} = \frac{(0.0738 - 0.0013) \times 0.4116 \times 10^6}{200} = 149.2(\text{g}) \end{aligned}$$

注意:

①沉淀应在微酸性溶液中进行, 以防止某些阴离子如碳酸根、重碳酸根和氢氧根等与钡离子发生共沉淀现象。

②硫酸钡沉淀同滤纸灰化时, 应保证有充分的空气。否则沉淀易被滤纸烧成的碳所还原: BaSO₄+C → BaS+CO, 当发生这种现象时, 沉淀呈灰色和黑色, 此时可在冷却后的沉淀中加入 2~3 滴浓硫酸, 然后小心加热至三氧化硫白烟不再发生为止, 再在 800°C 的温度下灼烧至恒重。炉温不能过高, 否则 BaSO₄ 开始分解。

6、碱含量

(1) 仪器、设备

火焰光度计;

分析天平: 感量 0.1mg;

玻璃仪器。

(2) 试剂

①氯化钾标准溶液:

称取 0.7920g 已于 130~150°C 烘过 2h 的氯化钾(分析纯), 精确至 0.0001g, 置于烧杯中, 加水溶解后, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摆匀, 贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于氯化钾 0.5mg。

②氯化钠标准溶液:

称取 0.9430g 已于 130~150℃ 烘过 2h 的氯化钠(分析纯), 精确至 0.0001g, 置于烧杯中, 加水溶解后, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摆匀, 贮存于塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于氧化钠 0.5mg。

说明: 如使用钾钠双通道的火焰光度计, 可将上述两标准溶液合二为一。

(3) 分析步骤

火焰光度计的使用按仪器相应的使用说明进行。下面以 HG-5 型火焰光度计为例介绍碱含量测定方法。(使用的标准溶液为氯化钾、氯化钠标准混合标准溶液, 采用单点校准法)

① 定标

取氯化钾、氯化钠混合标准溶液 10mL 稀释至 100mL。此溶液每 100mL 相当于氧化钾及氧化钠 5mg。用 S40B1 校零溶液按合适的比例稀释标准液, 制成标准测定溶液(两种溶液的用量可根据待测样品的碱含量适当调整)。使用 S40B1 校零溶液校准仪器零点, 使用标准测定溶液进行定标。

②样品测定

测定样品碱含量时, 操作步骤同定标操作。所用的样品溶液的量及加入的量应和标准测定溶液中标准溶液及校零溶液的量保持一致。

分别记录 K 表和 Na 表显示的读数。

(5) 结果计算

①氧化钾和氧化钠的浓度 x_{K_2O} 和 x_{Na_2O} 按下式计算:

$$X_{K_2O} = \frac{m_1 \times 1000}{100} = 10 \times m_1 \quad (2-7)$$

$$X_{Na_2O} = \frac{m_2 \times 1000}{100} = 10 \times m_2 \quad (2-8)$$

式中: X_{Na_2O} — 氧化钾的质量百分数(mg/L);

X_{K_2O} — 氧化钠的质量百分数(mg/L);

m_1 ——100mL 测定溶液中氧化钾的含量(mg);

m_2 ——100mL 测定溶液中氧化钠的含量(mg)。

②碱含量按下式计算:

$$X = X_{Na_2O} + 0.658 X_{K_2O} \text{ (mg/L)} \quad (2-9)$$

第三章 钢材

一、概念

建筑用钢材的化学分析是对影响钢材性能的主要成份进行检测。本节详细描述了钢材中碳、硅、锰、磷、硫的分析方法。

碳是钢铁中的重要元素,对钢铁的性能起决定的作用。由于碳的存在,才能将钢进行热处理,才能调节和改变其机械性能。当碳含量在一定范围内时,随着碳含量的增加,钢的硬度和强度得到提高,其塑性和韧性下降;反之,则硬度和强度下降,而塑性和韧性提高。

在炼钢过程中,硅用作还原剂和脱氧剂。硅能增强钢的抗张力,弹性,耐酸性和耐热性,又能增大钢电阻系数。

锰与硫能形成熔点较高的 MnS,可防止因 FeS 而导致的热脆现象,并由此提高钢的可锻性,锰还能使钢铁的硬度和强度增加。

钢中磷含量高时,会增加钢的冷脆敏感性,增加钢的回火脆性以及焊接裂纹敏感性。通常的情况下认为磷是钢中有害的元素。

硫在钢中易于偏析,恶化钢的质量。当以 FeS 的形式存在时,将导致钢的热脆现象。硫存在于钢内能使钢的机械性能降低,同时对钢的耐蚀性、可焊性也不利。

二、检测依据

标准名称及代号

- 1 《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》 GB1467-2008
- 2 《钢及钢产品力学性能试验取样位置及试样制备》 GB/T2975-2018
- 3 《钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法》 GB/T 20066-2006
- 4 《钢的成品化学成分允许偏差》 GB/T 222-2006
- 5 《碳素结构钢》 GB/T 700-2006
- 6 《钢筋混凝土用钢 第 1 部分: 热轧光圆钢筋》 GB/T 1499.1-2017
- 7 《钢筋混凝土用钢第 2 部分热轧带肋钢筋》 GB/T 1499.2-2018
- 8 《低合金高强度结构钢》 GB/T 1591-2018
- 9 《钢铁及合金化学分析方法 管式炉内燃烧后气体容量法测定碳含量》 GB/T223.69-2008
- 10 《钢铁及合金化学分析方法 还原型硅钼酸盐光度法测定酸溶硅含量》 GB/T223.5-2008
- 11 《钢铁及合金化学分析方法 高碘酸钠(钾)光度法测定锰量》 GB223.63-88
- 12 《钢铁及合金化学分析方法 二安替比林甲烷磷钼酸重量法测定磷量》 GB223.3-88
- 13 《钢铁及合金化学分析方法 管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法测定硫含量》 GB/T223.68-1997
- 14 《钢铁及合金 硫含量的测定 感应炉燃烧后红外吸收法》 GBT 223.85-2009
- 15 《钢铁及合金 总碳含量的测定 感应炉燃烧后红外吸收法》 GBT 223.86-2009
- 16 《钢铁及合金 磷含量的测定 钼磷钼蓝分光光度法 锰磷钼蓝分光光度法》 GBT 223.59-2008

三、仪器设备

1. 主要仪器设备

管式炉法装置一套 [或碳、硫联合测定仪];

高频感应炉及红外吸收光谱仪;

天平: 不低于四级, 精确至 0.0001g;

分光光度计;

G5 玻璃坩埚式过滤皿;

离子交换柱: 将洗净后的塑料棉(或细丝)塞至粗管的底部以防止树脂流失及调节流速管内充满水, 将洗净的树脂[强碱性阴离子交换树脂: 100 篮目的交链度为 8% 的 251 型强碱性阴离子交换树脂用氢氧化钠溶液(20%)浸泡 24h, 倾出碱液, 用水洗至近中性, 加入盐酸(1+2)浸泡以除去铁, 更换盐酸(1+2)浸泡至无铁离子后, 以水洗至中性]搅匀并注入管内, 装入树脂高度为 120~150mm, 上面再覆盖些塑料棉(或细丝), 控制流速约为 1~1.5mL/min。将细管末端提至高于树脂面 10~15mm,

以保证柱内的溶液在树脂面以上。分次加入 60mL 洗涤液[见三.2.(27)], 使通过树脂后备用。

2. 试剂

- (1) 硫酸封闭液: 1000mL 水中加 1mL 硫酸, 滴加数滴 0.1%(m/V)的甲基橙溶液, 至呈稳定的浅红色;
- (2) 高锰酸钾-氢氧化钾溶液: 称取 30g 氢氧化钾溶于 70mL 高锰酸钾饱和溶液中;
- (3) 高锰酸钾溶液 (40g/L): 将 4g 高锰酸钾溶于少量水中, 稀释至 100mL 并混匀;
- (4) 亚硝酸钠溶液 (100g/L): 将 10g 亚硝酸钠溶于少量水中, 稀释至 100mL 并混匀;
- (5) 钼酸铵溶液 (50g/L): 将 50g 钼酸铵溶于少量水中, 稀释至 1000mL 混匀, 贮于聚丙烯瓶中;
- (6) 草酸溶液 (50g/L): 将 5g 二水合草酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)溶于少量水中, 稀释至 100mL 并混匀;
- (7) 硫酸亚铁铵溶液 (60g/L): 称取 6g 六水合硫酸亚铁铵 [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$], 置于 250mL 烧杯中, 用 1mL 硫酸 (1+1) 润湿, 加约 60mL 水溶解, 用水稀至 100mL 混匀;
- (8) 磷酸-高氯酸混合酸: 三份磷酸和一份高氯酸混匀;
- (9) 高碘酸钠 (钾) 溶液 (5%): 将 5g 高碘酸钠 (钾), 置于 250mL 烧杯中, 加 60mL 水、20mL 硝酸, 温热溶解后冷却。用水稀释至 100mL, 混匀;
- (10) 不含还原物质的水: 将去离子水 (或蒸馏水) 加热煮沸, 每升用 10mL 硫酸 (1+3) 酸化, 加几粒高碘酸钠 (钾), 继续煮沸几分钟, 冷却后使用;
- (11) 亚硝酸钠溶液 (1%): 称取 1g 亚硝酸钠溶于 100mL 水中混匀;
- (12) 盐酸-硝酸混合酸: 三份盐酸和一份硝酸混合;
- (13) 盐酸-氢溴酸混合酸: 二份盐酸和一份氢溴酸混合;
- (14) 硫酸铍($BeSO_4 \cdot 4H_2O$)溶液 (2%): 称取 10g 硫酸铍用适量水溶解, 加入 10mL 硫酸(1+1), 用水稀释至 500mL 混匀;
- (15) 铜铁试剂溶液 (6%): 称取 6g 铜铁试剂溶于 100mL 水中, 混匀;
- (16) 混合沉淀剂: 42mL 5%钼酸钠溶液、41mL 盐酸、17mL 5%二安替比林甲烷盐酸 (4+96) 溶液, 用时现混合;
- (17) 混合溶剂: 100mL 丙酮、100mL 水及 5mL 氢氧化铵混匀, 用时现配;
- (18) 淀粉吸收液: 称取 10g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 加入 500mL 沸水, 搅拌, 加热煮沸后取下, 加 500mL 水及 2 滴盐酸搅拌均匀后静置澄清, 使用时取 25mL 上层澄清液, 加 15mL 盐酸用水稀释至 1000mL, 混匀;
- (19) 五氧化二钒: 预先置于 600°C 高温炉中灼烧 2~3h, 冷却后置于磨口瓶中备用;
- (20) 二氧化锡: 筛选粒度为 0.125mm 的二氧化锡盛于大瓷舟中, 于 1300°C 管式炉中通氧灼烧 2min, 冷却后置于磨口瓶内备用;
- (21) 铜溶液(1%): 称取 1g 电解铜, 用 10mL 硝酸溶解, 加 5mL 硫酸加热蒸发至冒烟, 稍冷, 用水溶解并稀释至 100mL, 混匀;
- (22) 高锰酸钾溶液(0.3%): 称取 0.3g 高锰酸钾溶于少量水中, 稀释至 100mL;
- (23) 尿素溶液(40%): 称取 40g 尿素溶于少量水中, 稀释至 100mL;
- (24) 亚硝酸钠溶液(0.5%): 称取 0.5g 亚硝酸钠溶于少量水中, 稀释至 100mL;
- (25) 亚砷酸钠溶液: 称取 0.5g 三氧化二砷, 溶于 50mL 氢氧化钠溶液(5%)中, 用硫酸(1+1)中和至溶液呈中性, 用水稀释至 100mL, 混匀;
- (26) N-苯甲酰-N-苯胲(钽试剂)-三氯甲烷溶液: 称取 0.10g 钽试剂溶于 100mL 三氯甲烷中, 贮存于棕色瓶中;
- (27) 洗涤液: 于 600mL 水中加入 200mL 盐酸、200mL 氢氟酸, 混匀。贮存于聚乙烯瓶中;
- (28) 铷淋洗液: 于 542mL 水中加入 8mL 氢氟酸、450mL 盐酸, 混匀。贮存于聚乙烯瓶中;
- (29) 氟化铵溶液(3.7%);

(30) 钼淋洗液: 107g 氟化铵、37g 氟化铵, 以水溶解并稀释至 1L, 混匀, 贮存于聚乙烯瓶中;
(31) 氯磺酚 S 溶液(0.05%), 过滤后使用;
(32) 柠檬酸铵溶液(50%);
(33) 抗坏血酸溶液(10%), 现用现配;
(34) 二安替比林甲烷溶液(5%): 称取 5g 二安替比林甲烷, 用少量盐酸(1+11)溶解, 并用盐酸(1+11)稀释至 100mL;

(35) 硫酸-过氧化氢洗液: 将 10mL 硫酸(1+1)加入至 50mL 水中, 再加 5mL 过氧化氢, 用水稀释至 100mL, 混匀。用时现配;

(36) 碘酸钾标准溶液

a 碘酸钾标准溶液 (0.01mol/L) 称取 0.3560g 碘酸钾 (基准试剂) 溶于水后, 加 1mL 氢氧化钾溶液 (100g/L), 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度、混匀;

b 碘酸钾标准溶液(0.001mol/L) 移取 100mL 碘酸钾 [见三.2.(36)a] 于 1000mL 容量瓶中, 加入 1g 碘化钾并使其溶解, 用水稀释至刻度混匀;

c 碘酸钾标准溶液(0.00025mol/L) 移取 25mL 碘酸钾 [见三.2.(36)a] 于 1000mL 容量瓶中, 加入 1g 碘化钾并使其溶解, 用水稀释至刻度混匀;

(37) 硅标准溶液

称取 0.4279g(准确至 0.1mg)二氧化硅 [大于 99.9%(m/m), 用前于 1.000℃灼烧 1h 后, 置于干燥器中, 冷却至室温], 置于加有 3g 无水碳酸钠的铂坩埚中, 上面再覆盖 1g~2g 无水碳酸钠, 先将铂坩埚于低温处加热, 再置于 950℃高温处加热熔融至透明, 继续加热熔融 3min, 取出, 冷却, 置于盛有冷水的聚丙烯或聚四氟乙烯烧杯中至熔块完全溶解。取出坩埚, 仔细洗净, 冷却至室温, 将溶液移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀, 贮于聚丙烯或聚四氟乙烯瓶中。此溶液 1mL 含 200μg 硅。

3. 其它: 容量瓶、移液管、聚四氟乙烯烧杯、塑料杯、烧杯、电炉等。

四、取样及制备要求

(一) 样品

1. 品质

所采用的取样方法应保证分析试样能代表熔体或抽样产品的化学成分平均值。

分析试样在化学成分方面应具有良好的均匀性, 其不均匀性应不对分析产生显著偏差。分析试样应去除表面涂层、除湿、除尘以及除去其他形式的污染。分析试样应尽可能避开孔隙、裂纹、疏松、毛刺、折叠或其他表面缺陷。

在对熔体进行取样时, 如果预测到样品的不均匀或可能的污染, 应采取措施。从熔体中取得的样品在冷却时, 应保持其化学成分和金相组织前后一致。

值得注意的是, 样品的金相组织可能影响到某些物理分析方法的准确性, 特别是铁的白口组织与灰口组织, 钢的铸态组织与锻态组织。

2. 大小

块状的原始样品的尺寸应足够大, 以便进行复验或必要时使用其他的分析方法进行分析。

制备的分析试样的质量应足够大, 以便可能进行必要的复验。对屑状或粉末状样品, 其质量一般为 100 g.

块状的分析试样的尺寸要求取决于所选定的分析方法, 对于光电发射光谱分析和 X 射线荧光光谱分析, 其分析试样的形状与大小由分析仪器决定。标准中给出的分析试样的尺寸外形仅供参考。

3. 保存

应该有适当的贮存设备用于单独保存分析试样。在分析试样的制备过程中和制备后, 分析试样应该防止污染和化学变化。

原始样品允许以块状形式保存, 需要时再制取分析试样分析试样或块状的原始样品要保存足够

长的时间, 以保证分析实验室管理的完整性。

(二) 取样

1. 从熔体中取样

为了监控生产过程, 需要在整个生产过程的不同阶段从熔体中取样。根据铸态产品标准的要求, 可以在熔体浇注的过程中进行取样来测定化学成分。对用于生产铸态产品的液体金属的取样, 分析试样也可以按照产品标准要求从出自同一熔体、用作力学性能试验的棒状或块状试样上制取。

熔体的取样过程是根据对样品品质的要求而进行的一个独立的处理过程。从熔体中取得的样品常常有如下形状: 小铸锭、圆柱、矩形块、冷铸圆盘或附带有一个或多个小棒样品的组合圆盘, 有时是一些附带小块样品的圆盘。

2. 从成品中取样

在可能的情况下, 原始样品或分析样品可以从按照产品标准中规定的取样位置取样, 也可以从抽样产品中取得的用作力学性能试验的材料上取样对于铸铁产品, 分析试样可以从铸态产品的棒或块中取样。

对于锻造产品, 分析试样可以从未锻造的原始产品中, 或从锻后了的产品中, 或从额外锻造的产品中取样。

当产品标准中没有作相应规定时, 或者在产品订货中已注明时, 分析试样的取样可由供需双方协商确定, 即可从力学性能试验的试样上取样, 也可从抽样产品中直接取样。

原始样品或分析试样可用机械切削或用切割器从抽样产品中取得。对有些元素的取样应考虑有一些特殊的措施。

(三) 制样

1. 样品的前处理

如果样品中的某一部分的化学成分有可能不具有代表性, 例如氧化, 首先要研究样品的特性和化学成分的变动范围, 然后除去样品中已发生了成分变化的部分。接下来应该对样品采取保护措施防止化学成分发生变化。

必要时, 应采用合适的方法去除在样品制备过程中使用的涂层, 使要被切削的金属表面完全外露。

金属表面要使用适当的溶剂除油, 但应保证除油的方法对分析结果的正确性不产生影响。

2. 屑状分析试样

分析试样是由有一定的形状和大小的屑状试样组成。它是通过钻、切、车、冲等方法制取的。屑状试样不应从受切割火焰的热影响的部位取得。

制样过程中所使用的工具、机械、容器应该预先进行清洗, 以防止对分析试样产生污染。

机械加工试样时, 切下的屑状物不应该过热, 这可从它的颜色变化来判断(发蓝或发黑)。对于合金钢的某些钢种的屑状物会不可避免的出现变色, 例如锰钢和奥氏体钢, 应通过选择合适的工具和切削速度来尽量减小影响。

必要时, 对加工的样品进行热处理来软化样品只有当屑状物能用适当的不残留溶剂清洗时, 才能在机械加工过程中使用冷却剂。

称取试料前, 屑状试样应该充分混合。一般情况下, 使用在平面上滚动的容器或使用翻转容器进行混合, 其效果较好。

3. 粉末或碎粒状分析试样

不能用钻取方法制备屑状样品时, 样品应该切小或破碎。然后用破碎机或振动磨粉碎。振动磨有盘磨和环磨。制取的粉末分析试样应该全部通过规定孔径的筛在用热分析方法测定碳的情况下, 用破碎机破碎制成的分析试样的碎块颗粒尺寸范围大约在 1 mm - 2 mm。

用于粉碎的设备的所使用到的材料应该不影响样品的成分。应该进行适当的试验以证实使用该设备不会影响到分析试样的成分。

粉碎方法不能用于含有石墨的铁的制样。

进行过筛操作时, 应该注意避免样品的污染和损失。过筛硬材料时, 应该注意避免损坏筛的筛丝。

称取试料前应对分析试样进行均匀化处理。通过搅拌能使粉末样品均匀化。

注意:当金属颗粒小到约 $150 \mu\text{m}$ 时, 可能有着火的危险。在粉碎的过程中要确保通风。

(四) 钢产品试样

1. 从铸态产品中取得原始样品与分析试样

对于大型的铸态产品, 从截面的外边和中心之间的中间部位的位置, 沿平行于轴向钻取屑状分析试样。如果这种方法不可行, 则从边上开始钻取, 并收集从外边到中心的中间位置并具有代表性的屑状样品作为分析试样。

另一方法是:需要制备块状试样时, 则在截面的一半或四分之一处用机械加工或用气割工具切割原始样品。

2. 从压延产品中取得原始样品与分析试样

对于轧制产品, 应该在产品的一端沿轧制方向的垂直面上取得原始样品。

(1) 型材

从抽样产品上切取原始样品, 其形状为片状。

制备块状的分析试样, 应按照分析方法需要的尺寸从原始样品上切取。

制备屑状的分析试样, 应在原始样品的整个横截面区域铣取。当样品不适合于铣取时, 可用钻取, 但对沸腾钢不推荐用钻取。最合适的选择取决于截面的形状, 如下所述。

a) 对称形状的型材, 例如, 方坯、圆坯和扁坯, 在横截面上平行于纵向的轴线方向钻取, 位置在边缘到中心的中间部位。

b) 复杂形状的型材, 如角钢、T字钢、槽钢和钢梁, 按如图 4c), 4d), 4e), 4f) 和 4g) 所示位置钻取, 钻孔周围至少留有 1 mm 。

c) 钢轨的取样是在轨头的边缘和中心线的中间位置钻一 $20 \text{ mm} \sim 25 \text{ mm}$ 的孔来制取屑状样品(见图 4h) 和 4i))。

在钻取端部或切取截面不合适的情况下, 可在垂直于主轴线的平面上钻取来制取屑状样品。

(2) 板材或板坯

在板材或板坯的中心线与外部边缘的中间位置, 切取原始样品来制备合适尺寸的块状分析试样或屑状分析试样(在图 4j 所列示例中的原始样品宽度为 50 mm)。如果这种取样方法不合适时, 可由供需双方商定能代表板材成分的取样位置进行取样。

(3) 轻型材、棒材、盘条、薄板、钢带和钢丝

当抽样产品的横截面积足够充分时, 横向切取一片作原始样品, 再按 10.3.2 制备分析试样。当抽样产品的横截面积不够充分时, 例如薄板、钢带、钢丝, 通过将材料捆绑或折叠后切取适当长度, 铣切全部折叠后的横截面来制备样品。

当薄板或钢带薄但有足够的宽度时, 可在薄板或钢带的中心线和外部边缘之间的中央位置铣取全部折叠后的纵向或横向截面(例如图 4j 所示)来制备样品。

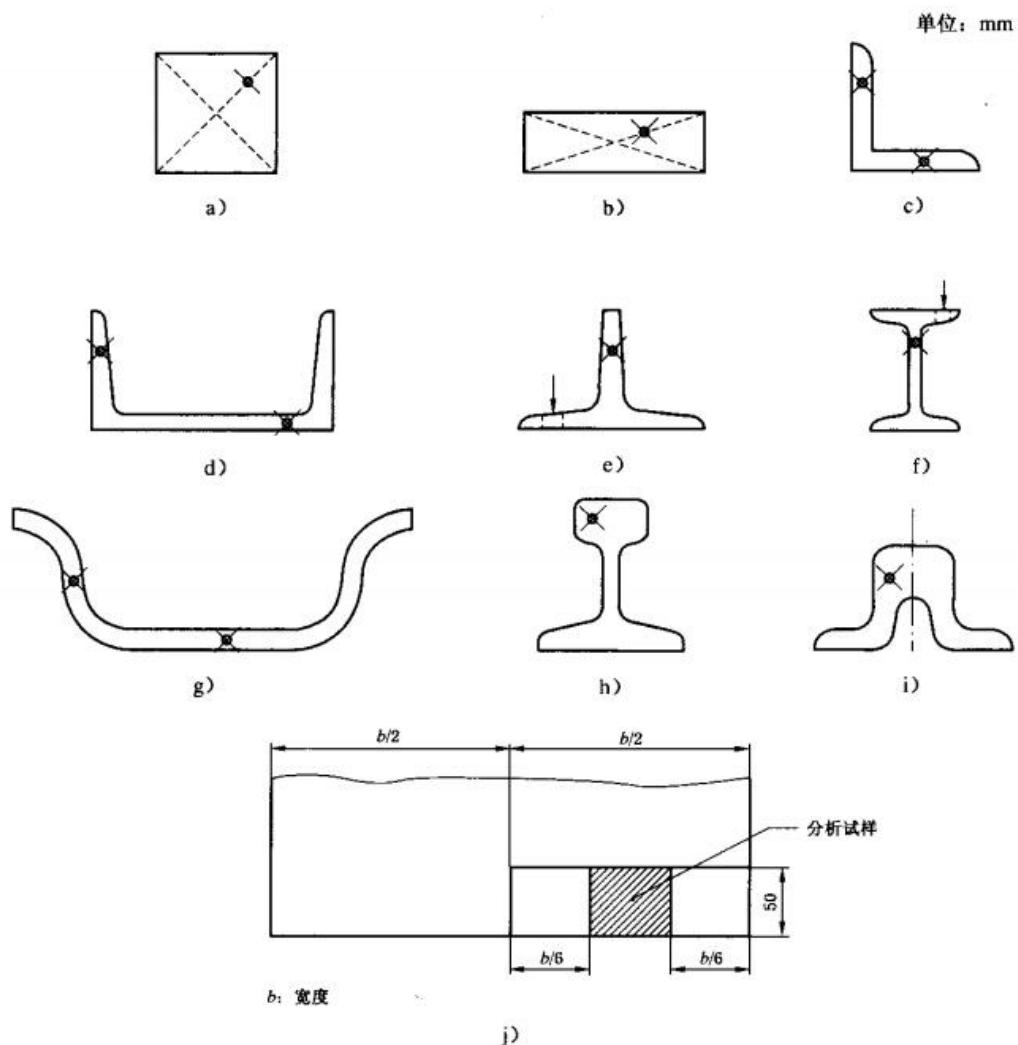


图 4 型钢的取样位置

如果不

知板材或带材的轧制方向, 按直角的两个方向切取一定长度的样品, 折叠后制取样品。

(4) 管材

按下列方法之一进行取样:

- 焊管在与焊缝成 90° 的位置取得原始样品;
- 横切管材, 车铣横切面来制备屑状分析试样。当管材截面小时, 铣切之前压扁管材;
- 在管材圆周围的数个位置钻穿管壁, 来制取屑状分析试样

4 分析试样的制备

钢产品的样品制备方法应该遵守四(三)中规定的一般要求, 特殊的要求如下所述:

(1) 屑状分析试样

机械加工出的屑状样品颗粒应该足够小, 以避免或减小在制备分析试样时需要的再加工。对于非合金钢和低合金钢, 屑状样品每块的质量约为 10 mg (每克 100 块), 高合金钢则约为 2.5 mg (每克 400 块)。

进行分析时, 当屑状样品不足够细时可进行破碎。

机械加工时, 应该用一种不至于产生太细颗粒的方法进行。含有颗粒小于约 $50 \mu\text{m}$ 的分析试样(分析石墨碳、硫及其他受屑样粒度影响而产生偏析的元素时, 则分析试样粒度应为 $500 \mu\text{m}$)应该进行筛分, 将粗细分离并确定每一粒度的比例, 按比例称取一定量的每一粒度部分来制取有代表性的分析试样。

对于测定氮的分析试样, 在机械加工的过程中, 较细的颗粒有可能在空气中氮化而引起污染。用机械加工原始样品制备分析试样时, 应该尽可能避免产生粒度小于约 50 pm 的颗粒, 最好在氮气保护下进行。该屑状样品贮存在气密容器中对于测定碳的分析试样, 当碳量很低时, 例如无间隙钢, 其屑状样品易受空气中存在的含碳物质或其他来源的碳的污染。屑状样品应该贮存在气密容器中, 最好在惰性气氛中贮存。最好在测定前除去表面碳, 例如通过测定前的预热, 或者分别测定表面碳和内部碳, 例如用解析信号法。另一种方法是选择块状试料, 例如冲制取的小棒样品。

(2) 块状分析试样

对于象薄板或带钢这样的薄的产品, 其热分析方法用的试料可从产品的边上一点一点地冲切下小片来制备。另一方法是冲切厚度为 4 mm~6 mm 的小棒样品对于厚度约 1.5 mm 或更薄的产品样品, 当使用光电发射光谱分析方法时, 有必要减小放电时产生的局部过热。例如将分析试样在侧边电气焊接小钢块或者将分析试样嵌入导热材料, 如锡中, 只暴露出一个表面。

五、钢材的分析方法

所用分析天平除特殊说明者外, 其感量应达到 0.1 毫克。分析天平、砝码及容量器皿应定期予以校准。

分析过程中, 只应使用蒸馏水或同等纯度的水, 所用试剂应为分析纯或优级纯试剂。用于标定与配制标准溶液的试剂, 除另有说明外应为基准试剂。

分析方法中所述溶液除已指明溶剂者外, 均系水溶液。

分析方法中所述的酸、氢氧化铵和过氧化氢等液体试剂, 如仅写出名称则为浓溶液。

由液体试剂配制的稀的水溶液, 均以浓溶液的体积加水的体积表示。例如, 盐酸 (1+2) 系指 1 单位体积的盐酸 (比重 1.19) 加 2 同单位体积的水混合配制而成。

由固体试剂配制的非标准溶液以百分浓度表示, 系指称取一定量的固体试剂溶于溶剂中, 并以同一溶剂稀释至 100 毫升混匀而成。如固体试剂含结晶水则在配制方法中试剂名称后括号内写出分子式。

分析方法中重量法计算公式中的换算因数, 容量法的滴定度或滴定用标准溶液的当量浓度的有效数字一般均保留四位。

1 碳的测定

(1) 分析步骤

使用管式炉 (如图 3-66) 法 [若使用碳、硫联合测定仪, 则按仪器使用说明书进行操作]

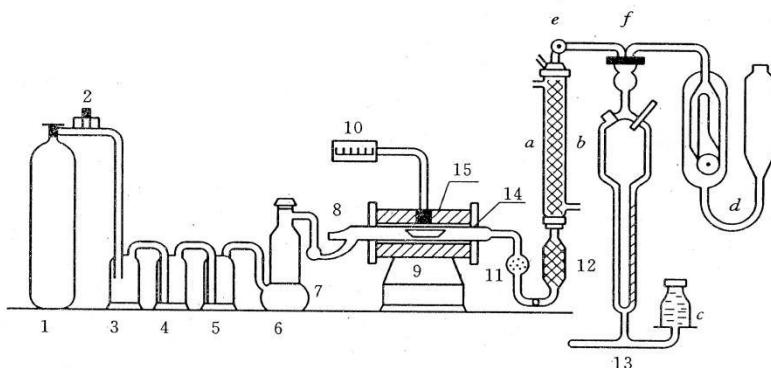
① 装上瓷管, 接通电源, 升温。铁、碳钢和低合金钢试样, 升温至 1200°C~1250°C, 中高合金钢、高温合金等难熔试样, 升温至 1350°C。

② 通入氧, 检查整个装置的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。当更换水准瓶内的封闭溶液 [见三.2.(1)]、玻璃棉, 除硫剂 (活性氧化锰) 和高锰酸钾—氢氧化钾溶液 [见三.2.(2)] 后, 均应先燃烧几次高碳试样, 以其二氧化碳饱和后才能开始分析操作。

(3) 空白试验

吸收瓶、水准瓶内的溶液与待测混合气体的温度应基本一致, 不然, 将会产生正、负空白值。在分析试样前应按本节五.1.(1).⑥ (但不加试样) 反复做空白试验, 直至得到稳定的空白试验值。由于室温的变化和分析中引起的冷凝管内水温的变动, 在测量试料的过程中须经常做空白试验。

④ 选择适当的标准试样按五.1.(1).⑤~⑥的规定测量, 以检查仪器装置, 在装置达到要求后才能开始试样分析。



1—氧瓶；2—分压表(带流量计和缓冲阀)；3—缓冲瓶；4—洗气瓶 I；5—洗气瓶 II；6—干燥塔；7—供氧活塞；
8—玻璃磨口塞；9—管式炉；10—温度控制器(或调压器)；11—球形干燥管；12—除硫管；13—容量定碳仪(包括蛇形管 a、量气管 b、水准瓶 c、吸收器 d、小活塞 e、三通活塞 f)；14—瓷管；15—瓷舟

图 3-66 碳分析仪器与设备图

⑤ 试料量

以适当的溶剂(如丙酮等)洗涤试样表面的油质或污垢。加热蒸发除去残留的洗涤液。
按表 3-1 规定称取试料量(m_{20})。

表 3-1 试料量

碳含量% (m/m)	试料量 g
0.10~0.50	2.00±0.01, 精确至 5mg
0.50~1.00	1.00±0.01, 精确至 1mg
1.00~2.00	0.50±0.01, 精确至 0.1mg

⑥ 测定

将试料置于瓷舟中, 按表 3-2 规定取适量助熔剂覆盖于试料上。

表 3-2 助熔剂量

名称 加入量, g 试样种类	锡 粒	铜或氧化铜	锡粒+铁粉 (1+1)	氧化铜+铁 粉 (1+1)	五氧化二钒 +铁粉(1+1)
铁、碳钢和低合金钢	0.25~0.50	0.25~0.50	—	—	—
中高合金钢、高温合金 等难熔试样	—	—	0.25~0.50	0.25~0.50	0.25~0.50

启开玻璃磨口塞, 将装好试料和助熔剂的瓷舟放入瓷管内, 用长钩推至瓷管加热区的中部, 立即塞紧磨口塞, 预热 1min。按照定碳仪操作规程操作, 记录读数(体积或含量), 并从记录的读数中扣除所有的空白试验值。

注: 如分析高碳试样后要测低碳试样, 应做空白试验, 直至空白试验值稳定后, 才能接着做低碳试样的分析。

启开玻璃磨口塞, 用长钩将瓷舟拉出。检查试料是否燃烧完全。如熔渣不平, 熔渣断面有气孔, 表明燃烧不完全, 须重新称试料测定。

(2) 数据处理

标尺的读数是体积(mL)时, 以质量百分数表示的碳含量由 3-1 式计算:

$$\omega_C = \frac{A \cdot V_{20} \cdot f}{m_{20}} \times 100 \quad (3-1)$$

式中: A——温度 16℃、气压 101.5kPa, 封闭溶液液面上每毫升二氧化碳中含碳质量(g)。用硫酸封闭溶液作封闭时, A 值为 0.0005000g; 用氯化钠封闭溶液作封闭时, A 值为 0.0005022g;

V_{20} ——吸收前与吸收后气体的体积差, 即二氧化碳的体积的数值, 单位毫升(mL);

f——温度、气压补正系数, 采用不同的封闭溶液其数值不同, 参见 GB/T 223.69-2008 附录 A;

m_{20} ——试料质量的数值, 单位为克(g)。

2 硅的测定

(1) 分析步骤

① 试料量

称取试样(m_{21}) $0.10\text{g}\pm 0.01\text{g}$ $\sim 0.40\text{g}\pm 0.01\text{g}$, 准确至 0.1mg, 控制其含硅量为 $100\mu\text{g}\sim 1000\mu\text{g}$ 。

② 测定

a 溶解试料

将试料(m_{21})置于 150mL 锥形瓶中, 加入 30mL 硫酸(1+17), 缓慢温热至试料完全溶解, 不要煮沸并不断补充蒸发失去的水份, 以免溶液体积显著减少。

b 制备试液

煮沸, 滴加高锰酸钾溶液[见三.2.(3)]至析出二氧化锰水合物沉淀。再煮沸约 1min, 滴加亚硝酸钠溶液[见三.2.(4)]至试液清亮, 继续煮沸 1min~2min(如有沉淀或不溶残渣, 趁热用中速滤纸过滤, 用热水洗涤)。冷却至室温, 将试液移入 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

c 显色

移取 10.00mL 试液[五.2.(1).②.b]二份, 分别置于 50mL 容量瓶中(一份作显色溶液用, 一份作参比溶液用), 按下法处理:

显色溶液: 小心加入 5.0mL 铬酸铵溶液[见三.2.(5)], 混匀。于沸水浴中加热 30s, 加入 10mL 草酸溶液[见三.2.(6)], 混匀。待沉淀溶解后 30s 内, 加 5.0mL 硫酸亚铁铵溶液[见三.2.(7)], 用水稀释至刻度, 混匀。

参比溶液: 加入 10.0mL 草酸溶液[见三.2.(6)]、5.0mL 铬酸铵溶液[见三.2.(5)]、5.0mL 硫酸亚铁铵溶液[见三.2.(7)], 用水稀释至刻度, 混匀。

注: 显色时, 如不在沸水浴中加热, 也可在室温放置 15min 后再加草酸溶液[见三.2.(6)]。

d 测量吸光度

将部分显色溶液移入 1cm~3cm 吸收皿中, 以参比溶液为参比, 于分光光度计波长 810nm 处, 测量各溶液的吸光度值。

e 从工作曲线[五.2.(1).③]上查出相应的硅量。

③ 绘制工作曲线

称取数份与试料质量相同且已知其硅含量的纯铁, 置于数个 150mL 锥形瓶中, 移取 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL 硅标准溶液[见三.2.(37)], 分别置于前述数个锥形瓶中, 以下按五.2.(1).②.a~d 进行。用硅标准溶液中硅量和纯铁中硅量之和为横坐标, 测得的吸光度值为纵坐标, 绘制工作曲线。

(2) 数据处理

以质量百分数表示的硅含量按 3-2 式计算:

$$\text{Si}[\%(\text{m}/\text{m})] = \frac{m_{22} \cdot V_{21}}{m_{21} \cdot V_{22}} \times 100 \quad (3-2)$$

式中: V_{22} ——分取试液体积(mL);

V_{21} ——试液总体积(mL);
 m_{22} ——从工作曲线上查得的硅量(g);
 m_{21} ——试料量(g)。

3 锰的测定

(1) 分析步骤

① 试样量

按表 3-3 称取试样。

表 3-3

含量范围, %	0.01~0.1	0.1~0.5	0.5~1.0	1.0~2.0
称样量, g	0.5000	0.2000	0.2000	0.1000
锰标准溶液浓度, $\mu\text{g/mL}$	100	100	500	500
	0.50	2.00	2.00	2.00
	2.00	4.00	2.50	2.50
移取锰标准溶液体积, mL	3.00	6.00	3.00	3.00
	4.00	8.00	3.50	3.50
	5.00	10.00	4.00	4.00
吸收皿, cm	3	2	1	1

② 测定

a 将试样置于 150mL 锥形瓶中, 加 15mL 硝酸 (1+4) [高硅试样加 3~4 滴氢氟酸; 生铁试样用硝酸 (1+4) 溶解试样, 并滴加 3~4 滴氢氟酸, 试样溶解后, 取下冷却, 用快速滤纸过滤于另一个 150mL 锥形瓶中, 加热硝酸 (2+98) 洗涤原锥形瓶和滤纸 4 次; 高镍铬试样用适宜比例的盐酸和硝酸混合酸溶解; 高钨 (5%以上) 试样或难溶试样, 可加 15mL 磷酸一高氯酸混合酸 [见三.2.(8)] 溶解], 低温加热溶解。

b 加 10mL 磷酸一高氯酸混合酸[见三.2.(8)][高钨试样用 15mL 磷酸一高氯酸混合酸[见三.2.(8)] 溶解时, 不必再加], 加热蒸发至冒高氯酸 (含铬高的试样需将铬氧化), 稍冷, 加 10mL 硫酸 (1+1), 用水稀释至约 40mL。

c 加 10mL 高碘酸钠 (钾) 溶液 [见三.2.(9)], 加热至沸并保持 2~3min (防止试液溅出), 冷却至室温, 移入 100mL 容量瓶中, 用不含还原物质水 [见三.2.(10)] 稀释至刻度, 混匀。

d 按表 3-125 将部分显色溶液移入吸收皿中, 向剩余的显色液中, 边摇动边滴加亚硝酸钠溶液 [见三.2.(11)] 至紫红色刚好退去 [含钴试样用亚硝酸钠溶液退色时, 钴的微红色不退, 可按下述方法处理: 不断摇动容量瓶, 慢慢滴加亚硝酸钠溶液 [见三.2.(11)], 若试样微红色无变化时, 将试液置于吸收皿中, 测量吸光度, 向剩余试液中再加亚硝酸钠溶液 [见三.2.(11)], 再次测量吸光度, 直至两次吸光度无变化即可用此溶液为参比液], 将此溶液移入另一吸收皿为参比, 在分光光度计波长 530nm 处测量其吸光度。

e 根据测得的试液吸光度, 从工作曲线上查出相应的锰量。

③ 工作曲线的绘制

按表 3-125 移取锰标准溶液, 分别置于 150mL 锥形瓶中, 以下按五.3.(1).②.b~d 进行, 测量其吸光度。以锰量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制工作曲线。

(2) 数据处理

锰的百分含量按 3-3 式计算

$$\text{Mn}(\%) = \frac{m_{24}}{m_{23}} \times 100 \quad (3-3)$$

式中: m_{24} ——从工作曲线上查得锰量(g);

m_{23} —试样量(g)。

4 磷的测定

(1) 分析步骤

① 试样量

按表 3-4 称取试样。

表 3-4

含量范围, %	0.01~0.02	0.02~0.1	0.1~0.5	0.5 以上
试样量, g	1.0000	0.5000	0.2000	0.1000
加高氯酸, mL	15	12	10	8
加 EDTA (固体) 量, g	2 镍基 8 铁基	1 0.5 4 2	0.5 0.5 2 2	0.5 0.5 2 2

② 空白试验

随同试样做空白试验。

③ 测定

a 按表 3-126 称取试样置于烧杯中, 加 10mL 盐酸一硝酸混合酸 [见三.2.(12)], 加热溶解 (不易溶解试样可补加盐酸或硝酸助溶)。按表 3-126 加高氯酸 (试样中含锰超过 2% 加 20mL), 加热蒸发至刚冒高氯酸烟, 取下稍冷, 加入 2mL 氢氟酸 (1+2), 再蒸发至刚冒烟, 稍冷, 加入 10mL 盐酸一氢溴酸混合酸 [见三.2.(13)], 继续蒸发至冒白烟驱砷, 稍冷, 再加入 5mL 盐酸一氢溴酸混合酸 [见三.2.(13)], 重复驱砷一次, 继续加热蒸发冒白烟至烧杯内部透明, 并维持 3~4min (若试样中含锰超过 2% 时, 冒烟至烧杯内部透明, 并维持 20~30min), 并蒸发至糖浆状。

b 冷却, 加 30mL 热水溶解盐类, 按表 3-126 的规定加入 EDTA 及 10mL 硫酸铍溶液 [见三.2.(14)], 用氢氧化铵, 调节至 pH3~4, 用水稀释至约 100mL, 煮沸并保持微沸 3~4min, 加入 10mL 氢氧化铵, 再煮沸 1min, 用流水冷却。

注: ① 含钨试样在加 EDTA 前先加 2g 草酸。沉淀过滤洗净后, 用盐酸溶解, 加 0.5g EDTA 用氢氧化铵再沉淀分离一次。

② 被测试液中含钛 5mg 以下时, 先滴加 2mL 过氧化氢 (1+1), 再加入 10mL 氢氧化铵后, 煮沸 1min, 稍冷, 再缓缓加入 3mL 过氧化氢 (1+1), 充分搅拌, 室温放置 40min 后, 冷却。

c 用中速滤纸过滤, 以氢氧化铵 (5+95) 洗净, 用水洗 2 次。

d 沉淀用 8mL 热盐酸 (1+1) 溶解于原烧杯中, 用水洗净滤纸, 并稀释至 100mL。

e 如试样中含铌、钽、锆、钒及含 5mg 以上钛时, 将五.6.(1).③.c 洗净的沉淀及滤纸移入原烧杯中, 加入 7mL 硫酸 (1+1)、2mL 高氯酸、2g 硫酸铵、10mL 硝酸盖上表面皿, 蒸发至冒硫酸烟驱尽高氯酸, 冷却, 用少量水洗表面皿及杯壁, 加入 3mL 氢氟酸 (1+2)、络合铌、钽等, 用水稀释至约 100mL, 冷却至约 15℃, 滴加铜铁试剂溶液 [见三.2.(15)] 至沉淀完全并过量 2mL, 放置 50~60min, 过滤, 用盐酸 (4+96) 洗净, 滤液和洗液合并, 加入 15mL 硝酸蒸发至冒硫酸烟, 用水洗表面皿及杯壁, 重复冒烟, 冷却, 加入 2g 草酸, 用水溶解盐类并稀释至约 80mL, 用氢氧化铵中和至 pH3~4, 煮沸 1min, 加入 10mL 氢氧化铵煮沸, 冷却, 以下按五.4.(1).③.c~d 款进行。

f 将五.4.(1).③.d 或五.4.(1).③.e 溶液加热至 40~100℃, 加入 10mL 混合沉淀剂 [见三.2.(16)] (如被测试液中含磷超过 300μg 时, 加入 15mL 混合沉淀剂, 超过 400μg 时, 加入 20mL 混合沉淀剂, 补加 20mL 水), 搅匀, 在 40~60℃ 处放置 30min 以上, 用 G5 玻璃坩埚式过滤器过滤, 沉淀全部移入坩埚中, 用盐酸 (0.5+100) 洗涤坩埚及沉淀 10~15 次, 水洗 2 次, 于 110~115℃ 烘干, 置于干燥器中冷却, 称量, 并反复烘干至恒量。用 20mL 混合溶剂 [见三.2.(17)] 分 2 次溶解沉淀, 用水洗 6~8 次, 再烘干, 置于干燥器中冷却, 称量, 并反复烘干至恒量。

(2) 数据处理

按 3-4 式计算磷的百分含量:

$$P (\%) = \frac{[(m_{26} - m_{27}) - (m_{28} - m_{29})] \times 0.01023}{m_{25}} \times 100 \quad (3-4)$$

式中: m_{26} —沉淀加坩埚质量(g);
 m_{27} —坩埚加残渣质量(g);
 m_{28} —随同试样所做空白沉淀加坩埚质量(g);
 m_{29} —随同试样所做空白坩埚加残渣质量(g);
 m_{25} —试样量(g);
0.01023—二安替比林甲烷磷钼酸换算成磷的换算系数。

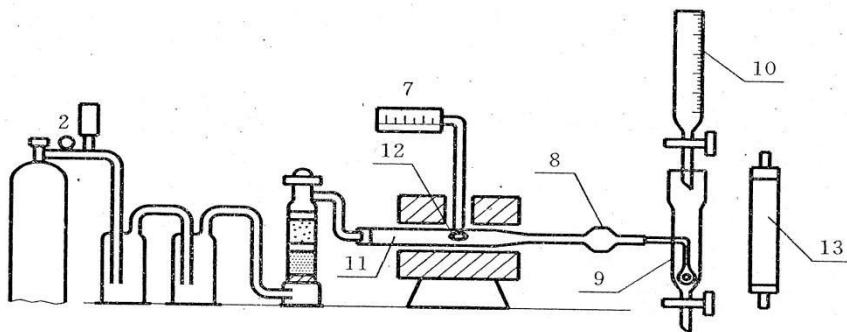
5 硫的测定

(1) 分析步骤

使用管式炉(如图 3-67、图 3-68)法[若使用磷、硫联合测定仪, 则按仪器说明书进行操作]

① 装上瓷管, 接通电源, 升温。铁、碳钢和低合金钢试样, 升温至 $1250^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$, 中高合金钢及高温合金, 精密合金升温至 1300°C 以上。

② 通入氧, 其流量调节为 $1500\text{mL/min} \sim 2000\text{mL/min}$, 检查整个装置的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。当更换洗气瓶内的硫酸、球形干燥管内的脱脂棉及换瓷管后均应先燃烧几个非标准试样, 以其二氧化硫饱和系统后才能开始分析操作。



1—氧瓶; 2—分压表 (带流量计和缓冲阀); 3—缓冲瓶; 4—洗气瓶; 5—干燥塔; 6—管式炉;
7—温度控制器; 8—球形干燥管; 9—吸收杯; 10—滴定管 (25mL); 11—瓷管; 12—带瓷盖的瓷舟; 13—日光灯 (8W)

图 3-67 硫分析仪器与装置图

③ 空白试验

在测定试样前应按分析步骤五.5.(1).⑥, 但不加试样反复做瓷舟、瓷盖和助熔剂的空白试验, 直至空白试验数值稳定, 而且, 在测量试样的过程中仍须经常做空白试验并得到稳定的数值(V_{22})。

④ 选择适当的标准样品按分析步骤的规定测量, 以检查仪器装置。在装置达到要求后才能开始试样分析。

⑤ 试料量

以适量的溶剂(如丙酮等)洗涤试样表面的油质或污垢。加热蒸发除去残留的洗涤液。

按表 3-5 规定称取试料量。

表 3-5 试料量

硫含量, % (m/m)	试料量 g
--------------	-------

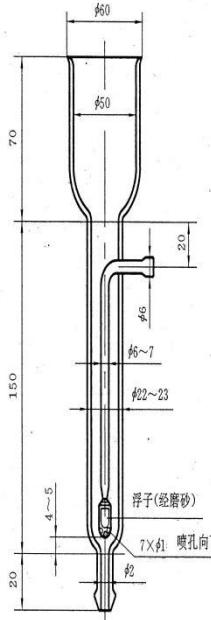


图 3-68 硫吸收杯

0.0030~0.010	1.00±0.01
0.010~0.050	0.50±0.01
0.050~0.100	0.25±0.01
0.100~0.200	0.10±0.01

注: 高温合金试料量不超过 0.50g±0.01g。

⑥ 测定

于吸收杯中加入 25mL 淀粉吸收液 [见三.2.(18)], 通氧, 用碘酸钾标准溶液 [见三.2.(36)] 滴定至淀粉吸收液呈浅蓝色, 此色为起始色泽。在分析过程中, 每测一次试料, 都要更换一次淀粉吸收液, 并调节好起始色泽。

将试料置于瓷舟中, 按表 3-16 规定取适量助熔剂均匀覆盖于试料上。

表 3-6 助熔剂量

名称 加入量, g	五氧化二钒 [见 三.2.(19)]	五氧化二钒 [见 三.2.(19)] + 铁粉 (3+1)	二氧化锡 [见 三.2.(20)] + 铁粉 (3+4)
生铁、铁粉、碳钢和低合金钢	0.10~0.30	—	—
中高合金钢、高温合金等难熔 试样	—	0.40~1.00	0.40~1.00

启开硅橡胶塞, 将装好试料和助熔剂的瓷舟, 盖上瓷盖, 放入瓷管内, 用长钩推至瓷管加热区的中部, 立即塞紧硅橡胶塞, 预热 [铁、碳钢和低合金钢不超过 30s, 中高合金钢及高温合金, 精密合金约 1min], 通氧燃烧。将燃烧后的气体导入吸收杯, 待淀粉吸收液的蓝色开始消褪, 立即用碘酸钾标准溶液 [硫含量小于 0.010% (m/m) 时用碘酸钾标准溶液 [见三.2.(36). c], 硫含量大于 0.010% (m/m) 时用碘酸钾标准溶液 [见三.2.(36). b]] 滴定。滴定速度以使液面保持蓝色为佳 (滴定生铁等高硫试样时, 开始可适当多过量一些碘酸钾标准溶液)。褪色速度变慢时, 相应降低滴定速度至吸收液色泽与起始色泽一致。当间歇通氧三次色泽仍不改变时即为滴定终点。读取滴定所消耗的碘酸钾标准溶液的毫升数 (V_{23})。

注: 如分析高硫试料后, 要测低硫试料, 应做空白试验, 直至空白试验结果稳定后, 才能接着做低硫试料分析。

关闭氧源, 启开硅橡胶塞, 用长钩拉出瓷舟。检查试料是否燃烧完全。如熔渣不平, 熔渣断面有气孔, 表明燃烧不完全, 应重新称试料测定。

注: 在连续测定中应经常清除瓷管中的氧化物等粉尘, 并更换球形干燥管中的脱脂棉。分析高锰钢、生铁时, 瓷管和球形干燥管内粉尘积聚较为严重, 更应经常清除, 并将试料和标准样品交叉测定。

(2) 数据处理

以质量百分数表示的硫含量由 3-5 式计算:

$$S[\% (m / m)] = \frac{T \cdot (V_{23} - V_{22})}{m_{30}} \times 100 \quad (3-5)$$

式中: T——碘酸钾标准溶液对硫的滴定度(g/mL);

V_{23} ——滴定试料消耗碘酸钾标准溶液的体积(mL);

V_{22} ——空白试验消耗碘酸钾标准溶液的体积(mL);

m_{30} ——试料量(g)。

六、注意事项

1、对燃烧分析来说, 危险主要来自预先灼烧瓷舟和熔融时的烧伤。分析中无论何时取用瓷舟都必须使用镊子并用适宜的容器盛放。操作盛氧钢瓶必须有正规的预防措施。由于狭窄空间中存在高浓度氧时有引发火灾的危险, 必须将燃烧过程的氧有效地从设备中排出。

2、易燃、易爆、易灼伤、毒性大的试剂要特别注意安全使用, 如浓硫酸、氢氟酸、高氯酸、汞、铍、氰化物、苯、甲苯、过氧化氢等