

建材情报资料第7316号

# 仪 器 分 析

## 在水泥工业中的应用

辽宁省水泥工业自动化研究设计所  
建筑材料科学研究院水泥所  
建筑材料科学研究院技术情报所

一九七三年十二月

# 毛主席语录

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

我们的方针要放在什么基点上？放在自己力量的基点上，叫做自力更生。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

## 目 录

1. 用“自动分析器”技术分析水泥生料 ..... ( 1 )
2. 硅酸盐自动化湿法分析最新发展 ..... ( 20 )
3. 生料的半自动滴定 ..... ( 36 )
4. 用热分析法快速测定硅酸盐、矿渣和  
水泥的百分组成 ..... ( 40 )
5. 用热分析法快速分析水泥和熟料 ..... ( 56 )
6. 原子吸收光谱法简介 ..... ( 70 )
7. 原子吸收光谱学在水泥工业分析上的应用(摘要) ( 73 )
8. 水泥原料、生料、熟料和水泥的  
原子吸收光谱分析 ..... ( 93 )
9. 利用原子吸收法对水泥进行精密分析 ..... ( 117 )
10. 水泥材料 X 射线荧光分析的探讨  
——元素间效应 ..... ( 138 )
11. 水泥材料 X 射线光谱法探讨  
——矿物效应 ..... ( 154 )
12. 水泥工业中 X 射线荧光分析用的  
自动试样制备机 ..... ( 173 )
13. 用新式同位素仪器分析水泥生料 ..... ( 177 )
14. 生料配料用的数字计算机和 X 射线  
荧光(钙量)分析仪 ..... ( 203 )
15. 用放射性同位素钙量监测仪  
控制入窑生料的质量 ..... ( 206 )
16. 水泥生料制备自动控制装置 ..... ( 222 )
17. 用离子选择性电极测定钢渣中的氟 ..... ( 237 )
18. 用离子选择性电极测定陶瓷中的钠 ..... ( 248 )

# 用“自动分析器”技术分析 水 泥 生 料

自动比色分析是一种得到人们相当广泛承认的技术，但是，像许多被广泛采用的技术一样。它也是才得到迅速发展的。

自动分析技术可分为如下两类。

1. 第一类，当试验结果表明需要校正时，无需人干预就能自动地校正生产程序；

2. 第二类，没有人就不能操作。记录试验数据，并不自动执行必要的校正。

第一类比较适用于闭环的在线的过程控制，但是我们现在所讨论的是第二类。

“自动分析器”技术是以光透射原理为依据的，规定一些条件之后就可以采用从莱姆-拜尔定律引伸出来的反应。光散射浊度和浊度的操作方法也能够适用于“自动分析器”。水泥厂实验室为了更好地控制生产过程，需要进行大量的分析，这使较快的分析方法更显得必要了。而在“自动分析器”这个较新的分析技术中，最引人注目的一个方面是铝的直接测定，它使我们能更精确的测定含铝原料。德兰诺宇(J. Delanoë)<sup>[1]</sup>在法国莱法公司阿尔代什实验室的研究工作，对于在水泥中应用自动分析技术迈出了第一步。本文描述的技术，是在他的工作基础上作了许多改进。

## 仪器

自动分析器系统由下列部件组成:

1. 取样盒
2. 多槽配药泵
3. 恒温控制水浴
4. 双光束比色计
5. 比率记录器

1. 取样盒获得的标准重量的样品, 试验溶液和洗涤液按照预定的顺序和控制好的周期自动的连续供给到系统中去。

2. 配药泵是系统的核心。它同时推动试样分析需要的试剂和分割流动的液流所需的空气前进。排出的体积与泵管的内径成正比。在系统中两个不同的液流的混合是通过流经一个水平的螺旋玻璃管实现的。

3. 恒温调节控制器调节系统关键部位的反应温度。

4. 在比色计中有一个光源供给两个光束。一个光束在穿过试样溶液后, 投射到一个经久不变的光电池上, 另一光束投射到一个同样的参比光电池上。两个光电池产生的电动势比率是用一个零点平衡系统记录器连续记录。关于仪器构造的更详细的叙述见费拉里等人 (Ferrari, Russo-Alesi 和 Kelly) 的文献<sup>[2]</sup>。

## 试样溶液

生料浆样品在红外线下用规定方式烘干 (不分解矿物水化物), 并研成粉末。

1.0000克料浆粉或0.600克熟料或水泥在铂坩埚中用10.0克氢氧化钠熔融。关于熔融操作的适宜方法必须参照贝内特 (Bennett) 和霍利 (Hawley) 的著作<sup>[3]</sup>。用热水从坩埚中溶出熔块, 所得到的悬浊液用200毫升 1:7 稀盐酸溶

解，冷却此溶液，用水精确冲稀至500毫升。

### 标准溶液

复合标准溶液是通过熔融纯的硅酸沉淀，硫酸铝钾，硫酸铁铵和干燥的碳酸钙来制备的。标准溶液在冲稀至刻度之前用稀盐酸或氢氧化钠调整至pH1.2。这些标准溶液仅用来测定硅、铝、铁和钙。

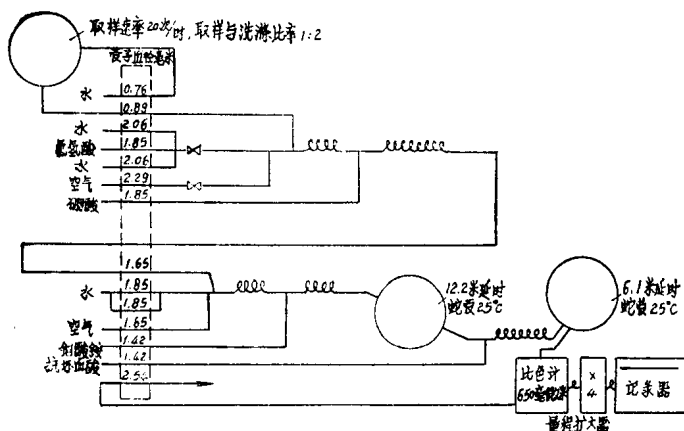


图 1 测定硅用的“多路支管”

### 硅的测定

我们测定硅的研究开始于对德兰诺字所发表的方法的研究<sup>[1]</sup>。溶液中硅的浓度是240~300ppm，在这样高的克分子浓度下硅分子有缔合的趋势。加入氢氟酸后改变了硅存在的形式，使成为氟硅酸络合物。加硼酸消除过量的氢氟酸，此时，释放出游离的硅酸并在pH1.6下与钼酸铵反应生成硅钼酸络合物。生成的硅钼酸络合物最后还原为钼蓝。德兰诺字以很低的流速加入氢氟酸和硼酸试剂到自动分析系统中去。我们的经验证明，这是不能令人满意的，像这样小的细流

将引出反常的结果，并且基线是不稳定的。德兰诺宇用来还原硅钼酸络合物的ANSA试剂是不稳定的，因此我们改用抗坏血酸还原系统，但是结果证明，这对最后的蓝色络合物的浓度又太大。我们在自动分析器的“多路支管”中采用稀释的办法，而同时在稀释的过程中混合硼酸和盐酸就可以不必用低的流速来加入这些试剂。

我们用于自动比色分析修改后的手工操作步骤。

### 硅酸的测定

1. 试样溶液
2. 分取试样溶液
3. 用水稀释
4. 加入氢氟酸改变硅的形态
5. 加入硼酸消除过量的氢氟酸并释放出游离的硅酸
6. 形成硅钼酸络合物
7. 用抗坏血酸还原硅钼酸络合物
8. 在650毫微米测量吸光度

### 试剂

氢氟酸——用水稀释 5 毫升40%氢氟酸至 1 升；

饱和硼酸溶液——溶解50克硼酸于 1 升热水中，缓慢冷却至室温；

钼酸铵——溶解10克细粉状的钼酸铵于500毫升冷水中，加入11毫升浓硫酸，冷却，用水稀释至 1 升；

抗坏血酸——溶解10克抗坏血酸于水中，并用水稀释至 1 升。

### 操作步骤

按图 1 装配“自动分析器”，把取样盘的转速调整至每小时取样20次，取样与洗涤的次数比为 1 : 2。将标准溶液流

经分析器，制作校准曲线。当每一次试样溶液流经分析器后，通过与校准曲线作对比，计算硅的百分含量。

用这个方法时，记录器曲线图上每2格代表1%的硅含量。可以压低记录器的基线，也可以增大结果的示值。给记录器装上一台4倍的放大器后，每9格代表1%硅含量。但是测定的精确度并不能提高，因为记录器的噪音也以同一倍数放大。不过，由于刻度放大了，内插法可以做得更精确。

### 铝的测定

希尔 (Hill) <sup>[4]</sup> 叙述了钢铁中用“铬菁R” (EriochromeCyanineR) 比色测定铝。在试样溶液中加入抗坏血酸防止铁的干扰，因为铁与“铬菁R”生成的络合物在540毫微米与铝络合物的吸光度是几乎相等的。加入“铬菁R”后让铝的络合物发色一分钟。将溶液缓冲至pH6.0, 过3分钟后，在540毫微米读取吸光度。

在希尔工作的基础上，斯科尔斯 (Scholer)、苏尔伯恩 (Thullousne) <sup>[5]</sup> 和德兰诺宇发展了自动比色方法。斯科尔斯和苏尔伯恩指出显色物的形成是不稳定的，并与时间有关。然而，他们不像希尔提出的那样，而是在使用之前先将“铬菁R”硝化。按照我们的经验，硝化了的“铬菁R”形成的显色产物发色后至少在20分钟内是稳定的。斯科尔斯和苏尔伯恩用过氯酸溶解试样，我们认为德兰诺宇加入这个试剂是不必要的，由于过量氧化剂的存在，降低了抗坏血酸络合铁的作用，从而损害以后的试验结果。由于不用过氯酸，在3%  $Al_2O_3$  含量下，我们得以将标准偏差由0.020%降低到0.008%。

从铝的测定说明了在我们的自动分析中采用的比色测定铝的手工操作步骤。



## 铝的测定

1. 试样溶液
2. 分取试样溶液
3. 用水稀释
4. 用抗坏血酸络合铁
5. 用“铬菁R”显色
6. 调整pH至6.0
7. 在540毫微米测量吸光度

### 试剂

抗坏血酸——溶解10克抗坏血酸于水中，用水稀释至1升；

“铬菁R”——加1.5毫升浓硝酸于0.125克“铬菁R”中，搅拌2分钟。加100毫升水，8克氯化钠和8克硝酸铵，溶解，并用水稀释至1升。加10毫升丙酮并充分混匀；

缓冲溶液——溶解110克醋酸钠，275克醋酸铵和13.5毫升冰醋酸于水中，并用水稀释至1升。

### 操作步骤

按图2装配自动分析器，把取样盘的转速调节到每小时取样20次，取样与洗涤的次数比为1:2。使标准溶液流经分析器作铝的校准曲线。然后通入试样溶液，并与校准曲线作对比计算试样中铝的百分含量。

## 铁的测定

斯科尔斯和苏尔伯恩<sup>[5]</sup>提出了测定矿渣中铁的方法，由德兰诺宇<sup>[1]</sup>将其修改后用来分析水泥。简言之，铁用盐酸羟胺还原至二价，并用柠檬酸钠调节pH至4.0。亚铁离子与邻菲哋啉反应显色后在501毫微米测量吸光度。

理查森等人 (Richardson and Luton)<sup>[6]</sup>已经证明，

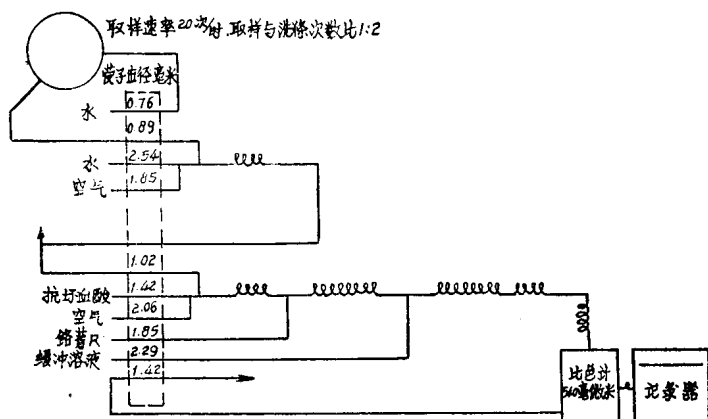


图 2 测定铝用的‘多路支管’

如果溶液中有硅存在, 用盐酸羟胺还原  $\text{Fe}^{3+}$  至  $\text{Fe}^{2+}$  是不完全的。威尔金森 (Wilkinson) [7] 提出, 如果用 L-抗坏血酸作铁的还原剂, 反应则是定量的。我们改用抗坏血酸作还原剂, 用醋酸铵作缓冲剂。结果标准偏差降低了 4/5。

在自动分析中采用的比色测定铁的手工操作步骤。

### 铁的测定

1. 试样溶液
2. 分取试样溶液
3. 用水稀释
4. 用抗坏血酸还原铁
5. 调整至 pH4.0
6. 用邻菲哋啉显色
7. 在 501 毫微米测量吸光度

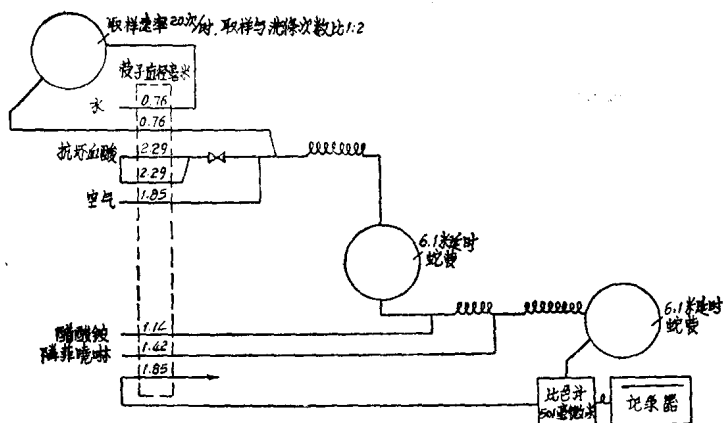


图 3 测定铁用的‘多路支管’

### 试剂

抗坏血酸——溶解10克抗坏血酸于水中，并用水稀释至1升；

醋酸铵——溶解10克醋酸铵于水中，并用水稀释至1升；

邻菲罗啉——溶解1.5克邻菲罗啉水合物于温水中，用水稀释至1升。

### 操作步骤

按图3装配“自动分析器”，把取样盘转速调整到每小时取样20次，取样与洗涤的次数比为1:2。通过一组标准溶液的测定制作校准曲线。当每一次试样溶液流经“自动分析器”后，与校准曲线作对比计算 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的百分含量。

### 钙的测定

德兰诺字<sup>(1)</sup>虽然试验了用“自动分析器”测定钙的几种方法，但是仍然达不到经典方法的精密度。用EDTA络合滴

定测定钙是完全确定了正规的分析方法，结果的精密度和重现性好。络合滴定的终点是用光度计检出的，滴定曲线的形式大体如图 4 所示。

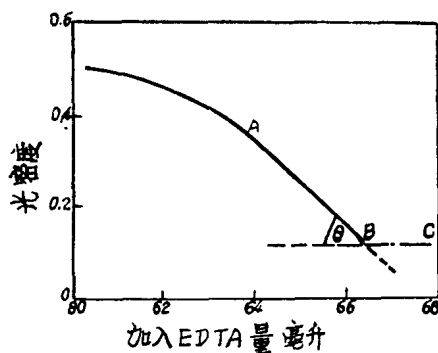


图 4 用紫尿酸铵作指示剂时 EDTA 对钙的滴定曲线

仔细研究了几条滴定曲线之后发现，如果仪器的设定值都保持不变，不论钙的浓度大小对于特定的仪器来说滴定曲线的  $\theta$  角都是不变的。我们由此推断，在曲线 AB 段的某点上停止滴定，并用比色法确定终点，将是可能的。我们要求测定钙的浓度范围为 CaO 38~46%。因此，我们制备了在这个范围内一系列的标准溶液，并于每一个标准溶液中，加入络合 36% CaO 的 EDTA。剩余的 CaO 是用几种试剂的比色法测定的。我们用乙二醛—双—2 羟基缩苯胺获得了最好的结果，见图 5。

我们所用的方法列于表 1，并已采用作为自动分析的操作步骤。“自动分析器”除进行滴定操作外，并用比色法检出在溶液中剩余的钙。

### 钙的测定

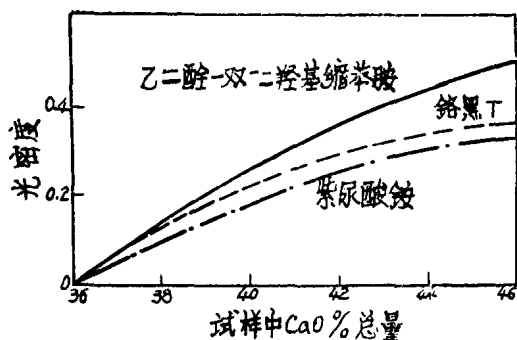


图 5 氧化钙浓度对几种钙络合指示剂光密度的曲线

1. 试样溶液
2. 分取试样溶液
3. 用水稀释
4. 加入三乙醇胺掩蔽铁
5. 调整 pH 至 12.6
6. 加入定量的 EDTA 络合 36% CaO
7. 用乙二醛—双—2 羟基缩苯胺显色
8. 在 570 毫微米测量吸光度

#### 试剂

三乙醇胺——用水稀释 20 毫升三乙醇胺至 1 升；

缓冲溶液——溶解 10 克氢氧化钠和 10 克四硼酸钠于水中，并用水稀释至 1 升；

EDTA——用水溶解 1.000 克 EDTA 二钠盐，并用水稀释至 1 升；

显色剂——溶解 1 克乙二醛—双—2 羟基缩苯胺于 1 升甲醇中；

基准试剂——溶解1.2850克干燥的碳酸钙于尽可能少量的稀盐酸中，用水稀释至 800 毫升。用稀盐酸或氢氧化钠溶液调节pH至1.2，并用水稀释至 1 升。

### 操作步骤

按照图 6 装配自动分析器，把取样转速调整到每小时取样 20 次，取样与洗涤的次数比为 1:2。将标准溶液流经“自动分析器”由测得的结果绘制校准曲线。然后在每一次试样溶液流经“自动分析器”后与校准曲线作对比计算 CaO 的百分含量。

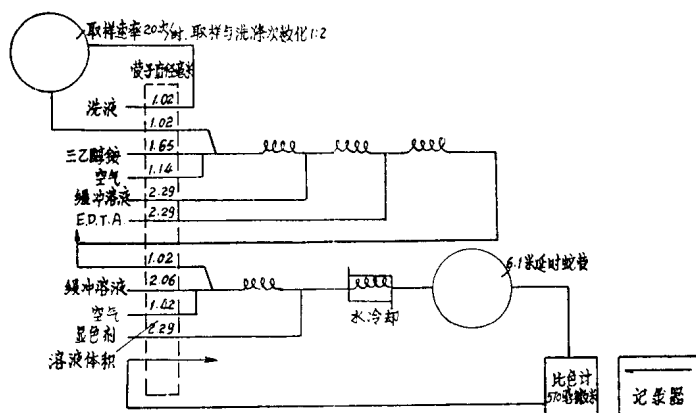


图 6 测定钙用的“多路支管”硫酸根的测定

用“自动分析器”测定从几个ppm的三氧化硫到浓硫酸一系列样品中硫酸根的方法已经发表<sup>[8][9]</sup>。操作简便，仅仅用四个分析步骤——制备试样溶液——用水稀释——加入氯化钡/明胶溶液——测量吸光度。在所有硫酸根的自动分析方法中都有这样一个趋势，就是硫酸钡沉淀粘着输送管的内壁和流动比

色池的侧壁。为防止沉淀物逐渐积累,在每一次试样溶液通过之后,引入EDTA的四钠盐到系统中溶解残留的硫酸钡沉淀。在记录了每一次试样峰之后,记录器的笔必须回到基准线上,这一点是很重要的。如果不能做到这一点,可能是由于流动比色池上粘着了硫酸钡沉淀所引起的,这将导致错误的结果,并有可能堵塞这个系统。

加入明胶是为了在测量之前保持硫酸钡胶体的稳定。市售的明胶含有少量硫酸根,在使用之前必需除去。我们发现,用脱氧FF—IP离子交换树脂提纯的效果最好。

我们进一步做了更适合实际情况的修正。从一个硅浓度高的水泥样品溶液的实验中,证明硅有与硫酸钡共沉淀的倾向。阿吉姆(Azeem)<sup>[10]</sup>证明,加入二甲基甲酰胺与硅生成可溶于水的络合物,可以防止硅的共沉淀。我们测定了用重量法分析过的11个样品中硫酸根的含量,分别加与不加二甲基甲酰胺,并通过自动技术将二甲基甲酰胺与试样溶液混合在一起。在本文有关章节的统计结果中,明显地说明了用二甲基甲酰胺络合剂络合硅的重要意义。

我们发展了的这个自动分析方法扼要说明如下:

### 硫酸根的测定

1. 盐酸的试样溶液
2. 用二甲基甲酰胺溶液稀释
3. 加入氯化钡/明胶试剂
4. 在501毫微米测量吸光度

标准溶液用分析纯的硫酸镁配制。碳酸钙和盐酸作为一种补偿物质加到标准溶液中,加入量与试样溶液的条件相一致。

### 试剂

EDTA四钠盐——溶解50克EDTA四钠盐于热水中，冷却，用水稀释至1升；

二甲基甲酰胺——用水稀释20毫升二甲基甲酰胺至1升；

氯化钡/明胶溶液——溶解5克明胶于400毫升温水中，加5克脱氧FF—1p离子交换树脂，强力搅拌5分钟。用542滤纸抽滤过滤，冷却，加20克氯化钡，并用水稀释至1升。

### 标准溶液

标准溶液是用分析纯的硫酸镁配制的。碳酸钙和盐酸作为一种补偿物质加入标准溶液中，加入量与试样溶液的条件相一致。

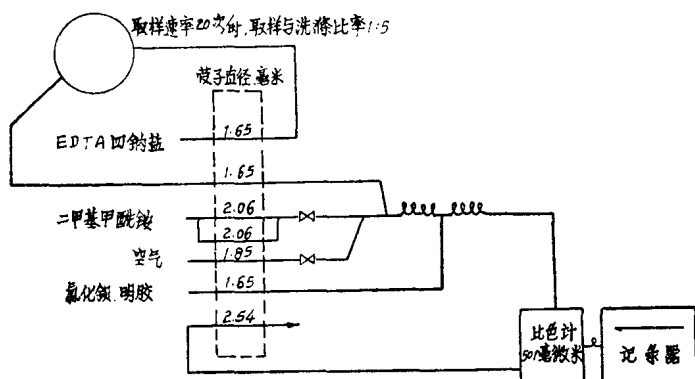


图 7 测定硫酸根用的“多路支管”

### 操作步骤

按照图7装配“自动分析器”，把取样盘转速调整到每小时取样20次，取样与洗涤的次数比为1:5。将标准溶液流经“自动分析器”由测得结果绘制校准曲线。



称取0.500克试样于烧杯中，加少量水润湿，搅拌，加入50毫升浓盐酸。把混合液加热，至试样完全溶解，冷却，用541滤纸过滤，用水洗涤滤纸3次，滤液收集于100毫升容量瓶中，用水稀释至刻度。

当每一次试样溶液流经“自动分析器”后，与校准曲线作对比，计算 $\text{SO}_3$ 的百分含量。

### 精密度和精确度

对几个具有所要测的浓度的试样进行了几次全分析来评价每一个方法的精密度。试样溶液按照任意顺序引入“自动分析器”。每一个试验结果的重现性示于表1（b）。表1（a）比较清楚的引出了各次结果的实际记录。

从两个试样制备的77个溶液中测定硅的结果，测定时按任意顺序通过“自动分析器”。

表 1(a)

|       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 21.90 | 21.95 | 13.90 | 13.95 | 14.05 | 13.95 |
| 21.95 | 21.95 | 22.95 | 13.95 | 13.95 | 22.00 |
| 13.95 | 13.90 | 21.95 | 22.10 | 22.00 | 14.00 |
| 21.95 | 13.95 | 13.95 | 22.00 | 21.90 | 14.05 |
| 21.95 | 21.95 | 13.90 | 13.90 | 21.95 | 14.00 |
| 21.90 | 14.00 | 13.90 | 13.95 | 13.95 | 21.90 |
| 22.00 | 21.85 | 21.90 | 13.85 | 14.05 | 22.10 |
| 13.90 | 21.90 | 21.95 | 13.85 | 14.00 | 14.00 |
| 13.85 | 13.80 | 21.80 | 13.95 | 21.95 | 13.95 |
| 14.00 | 21.80 | 21.95 | 22.15 | 13.95 | 22.05 |
| 21.90 | 14.10 | 21.85 | 13.95 | 22.00 | 21.95 |
| 14.05 | 21.85 | 21.95 | 13.90 | 13.90 | 21.85 |
| 14.00 | 13.90 | 22.00 | 22.00 | 22.05 |       |