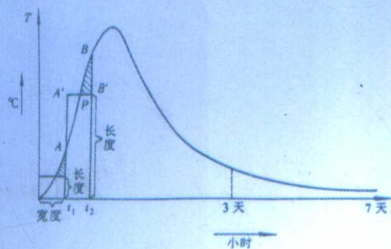


WUJIFEIJINSHU CAILIAO



无机非金属材料 实验

施惠生 主编

S H I H U I S H E N G Z H U B I A N

SHIYAN



同济大学出版社

无机非金属材料实验

施惠生 主编

同济大学出版社

内 容 提 要

本书选编了与无机非金属材料有关的 65 个实验,内容涉及到无机非金属材料众多领域,包括胶凝材料、建筑结构与功能材料、玻璃与陶瓷材料、材料工程热工基础等各个方面。书末还收录了本书引用和涉及的有关标准的目录,便于读者参阅和查找。

本书可作为高等学校无机非金属材料、材料科学与工程、建筑材料、硅酸盐工程、硅酸盐工艺、混凝土制品、材料性能检测等专业或专业方向的教材或教学参考书,也可供从事与无机非金属材料有关的设计、生产、施工、管理、监理等各类工程技术人员参考。

责任编辑 王 利

封面设计 陈益平

无机非金属材料实验

施惠生 主编

同济大学出版社出版

(上海市四平路 1239 号 邮编:200092)

新华书店上海发行所发行

启东市印刷厂印刷

开本:787/1092 1/16 印张:16.75 字数:430 千字

1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—2000 定价:23.50 元

ISBN 7-5608-2024-7/TU·309

前 言

无机非金属材料是材料科学的一个重要分支。材料与能源、信息一起组成了客观世界的三大要素,正是人类对材料认识的不断深入,导致了从石器时代、铜器时代走向铁器时代。科学技术的飞速发展,对无机非金属材料不断提出新的要求。无机非金属材料的发展方兴未艾,前程似锦。

谈到实验,人们就会想到伽利略在比萨斜塔进行的著名的落体实验。无疑,许多著名的科学实验已给人类认识以深刻的影响。现代科学技术同实验相依为命,鱼水不可分离。实验成了科学发展的重要基础,成了科学研究的一种基本方法。材料科学研究人员离开了实验将一事无成。从某种意义上来说,可以认为无机非金属材料科学是一门实验科学。实验教学也是无机非金属材料专业最重要的教学环节之一。然而有关这一领域,至今尚没有一本适合于无机非金属材料专业学生使用的实验教材。

在新的形势下,为了面向 21 世纪的教学,培养跨世纪的具有宽广扎实的专业基础和较强的知识能力的材料科学技术人员,在上海建筑材料工业学院和上海城市建设学院并入同济大学后,我们组织力量,在原三校有关无机非金属材料各实验教材和讲义的基础上,编写了《无机非金属材料实验》这本教材,以飨读者。本教材编写过程中,我们吸取了本学科国内外的新成就和我国有关的新标准、新规范的内容,并考虑了我国标准向国际标准靠拢和接轨的趋势,广泛采纳了来自教学、科研、生产第一线的专家、学者和工程技术人员的意见,使之更适合现代社会的知识需求和宽口径专业的教学要求。

本书作为一本面向 21 世纪的宽口径的无机非金属材料专业用实验教材,在内容选择上以常规和基本试验为主,选编了与无机非金属材料有关的 65 个实验,包括材料性能的检测、材料制备过程中一些工艺参数的测定,以及与材料工程相关的部分热工基础实验。本书知识量大,专业面广,充分反映了同济大学在该学科领域中的特色、专长和优势。因此,它也可作为材料科学与工程、建筑材料、硅酸盐工程、混凝土制品、材料性能检测等高等学校本科和专科专业或专业方向的教材或教学参考书,各专业可以根据教学需要选用其中的部分内容;同时还可供从事与无机非金属材料有关的设计、生产、施工、管理、监理等各类工程技术人员参考。

本书由施惠生主编。各章的编写工作:第 1 章(1.)由施惠生组织、第 2 章(2.)由叶枝荣组织、第 3 章(3.)和第 4 章(4.)由吴知方组织。编写人员的分工为:陈容(1.1~1.5)、袁莹、施惠生(1.6~1.12)、施惠生(1.13~1.18)、王劲(2.1~2.5,2.7~2.10)、张钧林(2.6)、张晏清(2.11)、孙振平(2.12)、娄旻邦(2.13)、华雪芳(2.14)、马一平(2.15,2.16)、盛慧芳(2.17)、张永娟(2.18)、廖欣(2.19)、茅波(3.1~3.5,3.11)、吴知方(3.6~3.10)、周蔡(3.12~3.20)、张学文和冯晓云(4.1~4.8)

本书的编写承蒙魏金照等先生的帮助和指导,谨此致以衷心的感谢。限于编者的水平与时间,难免有谬误之处,诚请广大读者批评指正。

编 者

1997 年 12 月

目 录

1. 胶凝材料实验	(1)
1.1 水泥生料中碳酸钙滴定值的测定	(1)
1.2 水泥熟料中游离氧化钙的测定	(3)
1.3 水泥中三氧化硫的测定	(6)
1.4 混合材料检验方法	(14)
1.5 生石灰消化速度测定	(20)
1.6 建筑石膏标准稠度用水量和强度的测定	(21)
1.7 水泥细度检验——筛析法	(23)
1.8 水泥密度的测定	(26)
1.9 水泥比表面积的测定	(27)
1.10 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性的测定	(35)
1.11 水泥胶砂强度的检验	(39)
1.12 水泥胶砂流动度的测定	(46)
1.13 水泥水化过程的观测——显微镜法	(48)
1.14 水泥水化热的测定	(49)
1.15 物料易磨性的测定	(54)
1.16 水泥生料易烧性的测定	(59)
1.17 膨胀水泥膨胀率的测定	(61)
1.18 水泥工艺综合性实验	(63)
2. 建筑结构与功能材料实验	(67)
2.1 石材表观密度、密度、吸水率的测定	(67)
2.2 钢筋拉伸、冷弯试验	(69)
2.3 木材强度、含水率的测定	(73)
2.4 混凝土用骨料试验	(78)
2.5 普通混凝土拌合物稠度、表观密度测定	(92)
2.6 普通混凝土力学性能检验	(97)
2.7 建筑砂浆稠度、分层度、抗压强度测定	(102)
2.8 烧结普通砖抗压强度测定	(106)
2.9 石油沥青针入度、延度、软化点的测定	(108)
2.10 塑料燃烧性能测定	(113)
2.11 混凝土抗冻性检验	(115)
2.12 混凝土外加剂试验	(119)
2.13 混凝土制品工艺原理试验	(129)
2.14 沥青纸胎油毡性能检验	(133)
2.15 绝热材料导热系数的测定	(136)

2.16	吸声材料吸声系数的测量	(139)
2.17	硅酮建筑密封胶性能检验	(143)
2.18	建筑装饰涂料性能检验	(149)
2.19	建筑装饰材料性能检验	(153)
3.	玻璃与陶瓷材料实验	(157)
3.1	玻璃折射率和平均色散的测定	(157)
3.2	玻璃密度的测定	(159)
3.3	玻璃软化温度的测定	(163)
3.4	玻璃析晶性能的测定	(166)
3.5	玻璃化学稳定性的测定	(169)
3.6	玻璃表面张力的测定	(173)
3.7	玻璃热稳定性的测定	(175)
3.8	玻璃应力和退火温度的测定	(178)
3.9	玻璃透过率和光谱的测定	(183)
3.10	玻璃熔制试验	(186)
3.11	玻璃(陶瓷)线膨胀系数的测定	(188)
3.12	可塑性测定	(191)
3.13	气孔率、吸水率及体积密度测定	(197)
3.14	陶瓷真比重的测定	(199)
3.15	陶瓷固体粉料的细度和颗粒度测定	(203)
3.16	显微硬度测定	(211)
3.17	介质损耗角正切及介电常数的测定	(215)
3.18	烧结温度和烧结温度范围测定	(218)
3.19	泥浆性能测定	(223)
3.20	白度测定	(230)
4.	材料工程热工基础实验	(233)
4.1	自然对流换热实验	(233)
4.2	强制对流换热实验	(236)
4.3	燃料热值测定	(240)
4.4	导电纸热电模拟实验	(247)
4.5	伸展体换热实验	(249)
4.6	煤的工业分析	(251)
4.7	烟气成分分析	(253)
4.8	油粘度测定	(256)
附录	本书引用与涉及的有关标准	(259)
参考文献		(262)

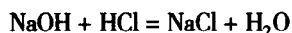
1. 胶凝材料实验

1.1 水泥生料中碳酸钙滴定值的测定

在普通硅酸盐水泥生产中,为了对生料质量进行快速、准确地控制,除要测定各氧化物的百分含量外,还需要检验其碳酸钙滴定值的合格率是否符合工艺指标,这是生料质量控制的主要项目之一。

一、测定原理

水泥生料中的碳酸盐(包括碳酸钙和碳酸镁),与盐酸标准溶液作用,生成相应的盐和碳酸(碳酸又分解为 CO_2 与 H_2O)。以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定过剩的盐酸,根据消耗标准氢氧化钠溶液的体积和浓度,计算出生料中碳酸钙的滴定值。反应如下:



二、测定方法

(一) 试剂及配制

1) 10g/L 酚酞指示剂溶液:将 1g 酚酞溶于 100mL 乙醇中。

2) 0.2500 mol/L, 氢氧化钠标准溶液:将 100g 氢氧化钠溶于 10L 水中,充分摇匀,贮存在带胶塞的硬质玻璃瓶或塑料瓶中^①。

标定方法:准确称取约 1g 苯二甲酸氢钾^②,置于 400mL 烧杯中,加入约 150mL 新煮沸过并已用氢氧化钠溶液中和至酚酞呈微红色的冷水,搅拌使其溶解。然后加入 2~3 滴 10g/L 酚酞指示剂溶液,用配好的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下式计算:

① 氢氧化钠溶液容易吸收空气中的二氧化碳,应在瓶口上连接一盛有钠石灰的洗气瓶,以免在使用过程中二氧化碳侵入而影响其浓度。

② 苯二甲酸氢钾不易吸水,故在使用时一般不必干燥。如无苯二甲酸氢钾,可用碳酸钠或碳酸钙先标定配制好的盐酸溶液的浓度,然后再用盐酸来标定氢氧化钠溶液的浓度。

$$C(\text{NaOH}) = \frac{m \cdot 1000}{V \cdot 204.2}$$

式中 $C(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度(mol/L);

m ——苯二甲酸氢钾的质量(g);

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积(mL);

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量(g/mol)。

3) 0.5000 mol/L 盐酸标准溶液:将 420mL 盐酸注入 9660mL 水中,充分摇匀。

标定方法:

准确吸取 10.00mL 配制好的盐酸初始溶液,注入 400mL 烧杯中,加入约 150mL 煮沸过的蒸馏水和 2~3 滴 10g/L 酚酞指示剂溶液,用已知浓度的氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色出现。

盐酸标准滴定溶液的浓度按下式计算:

$$C = \frac{C_1 V_1}{10}$$

式中 10——吸取盐酸标准滴定溶液的体积(mL);

C ——盐酸标准滴定溶液的浓度(mol/L);

C_1 ——已知氢氧化钠标准滴定溶液的浓度(mol/L);

V_1 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积(mL)。

(二) 测定步骤

准确称取约 0.5g 试样,置于 250mL 锥形瓶中。用少量水将试样润湿,然后从滴定管中准确加入 25mL 0.5mol/L 盐酸标准滴定溶液(V_1),用水冲洗瓶口,并用量筒加入 30mL 水,将锥形瓶放在小电炉上加热,待溶液沸腾后,继续在电炉上微沸 1min。取下,用水冲洗瓶口及瓶壁,加 5 滴 10g/L 酚酞指示剂溶液,用 0.25mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至淡红色为止(耗量为 V_2)。

碳酸钙滴定值按下式计算:

$$\text{CaCO}_3 = \frac{(C_1 V_1 - C_2 V_2) \times 50}{m \times 1000} \times 100$$

式中 C_1 ——盐酸标准滴定溶液的浓度(mol/L);

V_1 ——加入盐酸标准滴定溶液的体积(mL);

C_2 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度(mol/L);

V_2 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积(mL);

50——(1/2CaCO₃)的摩尔质量(g/mol);

m ——试样的质量(g)。

(三) 注意事项

(1) 所用的酸碱滴定管最好是专供测定碳酸钙滴定值用的滴定管。

(2) 为防止溶液在沸腾时溅出,可在锥形瓶中预先加入十余粒小玻璃珠。

(3) 用酸碱中和法测定硅酸盐水泥生料中的碳酸钙滴定值,实验中所消耗的酸除了碳

酸钙所耗酸以外,实际上还包括了碳酸镁和少量有机物所耗酸。这样计算出来的碳酸钙百分含量称为碳酸钙滴定值。另外,碳酸钙滴定值从理论上讲可以利用分式 $1.789\text{CaO} + 2.48\text{MgO}$ 计算出来,但由于生料中部分氧化钙和氧化镁是以不溶于盐酸的盐类存在,或者采用石膏作矿化剂,在酸碱滴定时,不能将这部分钙全都测出来,所以实际测定值与理论计算值之间存在一定的差数。在确定碳酸钙滴定值实际控制范围时,要考虑这一因素。

1.2 水泥熟料中游离氧化钙的测定

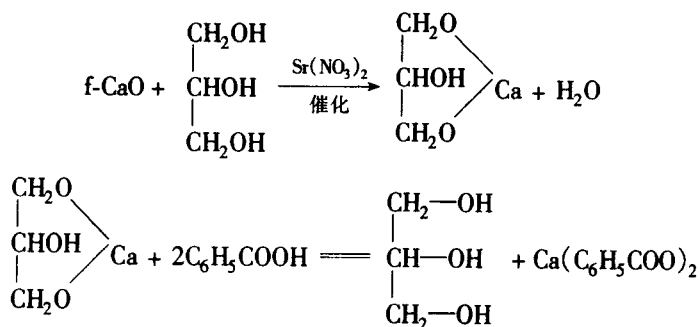
在水泥熟料煅烧过程中,由于原料的成分与结构、生料配比、细度、均匀性以及熟料煅烧温度、时间和冷却制度等因素的影响,有少量的 CaO 没能与酸性氧化物 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等结合形成矿物,而以游离状态存在,称之为游离氧化钙 $f\text{-CaO}$ 。 $f\text{-CaO}$ 含量直接表明了熟料煅烧质量的好坏, $f\text{-CaO}$ 的存在不同程度地影响水泥的安定性和其他性能,因而是生产质量控制的主要项目之一。另外,在评价生料易烧性时, $f\text{-CaO}$ 也是一个重要指标。

一、测定原理

熟料中的游离氧化钙可用化学分析方法和显微化学分析方法测定。化学分析方法是采用适当的溶剂如甘油酒精溶液或乙二醇溶液等,萃取氧化钙,使其生成相应的钙盐,再用苯甲酸标准溶液或盐酸标准溶液滴定所生成的钙盐,根据所消耗的标准溶液的浓度和体积,计算出试样中的 $f\text{-CaO}$ 含量。

(一) 甘油酒精法的原理

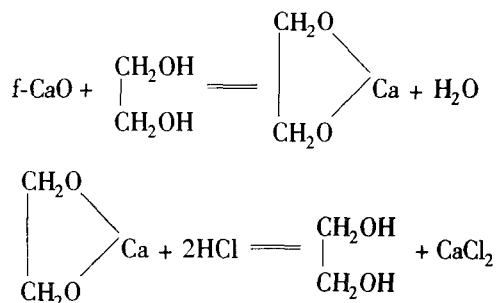
在无水甘油酒精混合溶液中,加入硝酸锶作催化剂,加热微沸下与水泥熟料中游离氧化钙作用,生成甘油酸钙。由于甘油酸钙呈弱碱性并溶于溶液中,使酚酞指示剂变红色,然后用苯甲酸标准溶液滴定至溶液红色消失,根据滴定时消耗的苯甲酸标准溶液的毫升数,计算游离氧化钙 $f\text{-CaO}$ 的含量。反应式如下:



(二) 乙二醇法的原理

乙二醇在 $65 \sim 75^\circ\text{C}$ 时与水泥熟料中游离氧化钙作用生成弱碱性的乙二醇钙并溶于溶

液中,经过滤分离残渣后,以甲基红-溴甲酚绿为指示剂,用盐酸标准溶液滴定至溶液由褐色变为橙色。再由消耗的盐酸标准溶液的体积,计算游离氧化钙 f-CaO 的含量。反应式如下:



甘油酒精法的特点是准确、可靠,但需进行沸煮回流耗时较长。乙二醇法耗时较少,但要经过滤分离残渣,其结果的准确性与甘油酒精法相似。

二、测定方法

(一) 甘油乙醇法

1) 试剂及配制

(1) 无水酒精含量不低于 99.5%。

(2) 0.01mol/L 氢氧化钠无水乙醇溶液的配制:将 0.2g 氢氧化钠溶于 500mL 无水乙醇中。

(3) 无水甘油-乙醇溶液的配制:将 220mL 甘油放入烧杯中,在有石棉网的电炉上加热,分次加 30g 硝酸锶,至溶解后在 160~170℃ 下加热 2~3h(脱水),冷却至 60~70℃ 后倒入 1000mL 无水乙醇中,加入 0.05g 酚酞指示剂混匀,以 0.01mol/L 无水氢氧化钠无水乙醇溶液中和至微红色。

(4) 0.1mol/L 苯甲酸无水乙醇标准溶液的配制:将预先在干燥器中放置一昼夜的苯甲酸 12.3g 溶解于 1000mL 无水乙醇中,贮存于带胶塞(装有硅胶的干燥管)的玻璃瓶内。

标定方法:准确称取 0.04~0.05g 氧化钙预先在 950~1000℃ 高温炉内烧至恒定质量,置于 150mL 干燥锥形瓶内,加入 15mL 无水甘油-乙醇溶液,装上回流冷凝管,在有石棉网的电炉上加热至沸,直至溶液呈深红色取下锥形瓶,立即用 0.1mol/L 苯甲酸无水乙醇标准溶液滴定至微红色消失,再如此反复操作,直至加热 10min 后不再出现红色为止。

(5) 结果计算

$$T_{\text{CaO}} = \frac{m \times 1000}{V}$$

式中 T_{CaO} ——每毫升苯甲酸无水乙醇标准溶液相当于氧化钙的毫克数(mg/mL);

m ——氧化钙的质量(g);

V ——滴定时消耗 0.1mol/L 苯甲酸无水乙醇溶液的总体积(mL)。

2) 试样制备

熟料磨细后,用磁铁吸除样品中的铁屑,然后装入带有磨口塞的广口玻璃瓶中密封。试样总量不得少于 200g。分析前,将试样混合均匀,以四分法缩减至 25g,然后取出 5g 左右放

在玛瑙研钵中研磨至全部通过 0.080mm 方孔筛,再将样品混合均匀。贮存在带有磨口塞的小广口瓶中,放在干燥器内保存备用。

3) 测定步骤

准确称取 0.5g 试样(见试样制备),置于 150mL 干燥锥形瓶中,加入 15mL 无水甘油-乙醇溶液,摇匀,装上回流冷凝管在有石棉网的电炉上加热煮沸 10min,至溶液呈红色时取下锥形瓶,立即用 0.1mol/L 苯甲酸无水乙醇标准溶液滴定至红色消失,如此反复操作,直至加热 10min 后不再出现微红色为止。

试样中游离氧化钙含量按下式计算:

$$f\text{-CaO}(\%) = \frac{T_{\text{CaO}} V}{m \times 1000} \times 100(\%)$$

式中 T_{CaO} ——每毫升苯甲酸无水乙醇标准溶液相当于氧化钙毫克数(mg/mL);

m ——试样质量(g);

V ——滴定时消耗 0.1mol/L 苯甲酸无水乙醇标准溶液的总体积(mL)。

每个试样应分别测两次,当 $f\text{-CaO}$ 含量小于 2% 时,两次结果的绝对误差应在 0.1% 以内,当含量大于 2% 时,两次结果的绝对误差应在 0.2% 以内。如超出允许范围,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允许误差规定,则取平均值,否则,应查找原因,重新按上述规定进行分析。

4) 注意事项

(1) 用甘油酒精法所测得的氧化钙,实际上是游离氧化钙与氢氧化钙的总量。因此在测定过程中,试样、试剂和仪器均要注意防水。试样和试剂必须无水,保存时注意密封。甘油吸水能力强,煮沸后要抓紧时间进行滴定,以防吸水,煮沸尽可能充分,尽量减少滴定次数。

(2) 分析游离氧化钙的试样必须充分磨细至全部通过 0.080mm 方孔筛。熟料中游离氧化钙除分布于中间体外,尚有部分游离氧化钙以矿物的包裹体存在,被包裹在 A 矿等矿物晶粒内部。若试样较粗,这部分游离氧化钙将难以与甘油反应,测定时间拉长,测定结果偏低。此外,煅烧温度较低的欠烧熟料,游离氧化钙含量较高,但却较易磨细。因此,制备试样时,应把试样全部磨细过筛并混匀,不能只取其中容易磨细的试样进行分析,而把难磨的试样抛去。

(3) 甘油无水乙醇溶液必须用 0.01N 的 NaOH 溶液中和至微红色(酚酞指示),使溶液呈弱碱性,以稳定甘油酸钙。若试剂存放一定时间,吸收了空气中的 CO_2 等使微红色退去时,必须再用 NaOH 溶液中和至微红色。

(4) 甘油与游离石灰反应比较慢,在甘油无水乙醇溶液中加入适量的无水硝酸锶可起催化作用。无水氯化钡、无水氯化锶也是有效的催化剂。甘油无水乙醇溶液中的乙醇是助溶剂,促进石灰和甘油酸钙溶解。

(5) 煮沸目的是加速反应,加热温度不宜太高,微沸即可,以防试液飞溅。若在锥形瓶放入几粒小玻璃球珠,可减少试液的飞溅。

(二) 乙二醇法

1) 试剂及配制

(1) 无水乙醇:含量不低于 99.5%(V/V)。

(2) 乙二醇:含量大于 99.5%(V/V)。每升乙二醇中加入 5mL 甲基红-溴甲酚绿混合指示剂溶液。(甲基红-溴甲酚绿混合指示剂溶液:将 0.05g 甲基红与 0.05g 溴甲酚绿溶于约 50mL 无水乙醇中。

(3) 盐酸标准溶液的配制(0.1mol/L):将 8.5mL 盐酸(市售品)加入水稀释至 1L,摇匀。

取一定量碳酸钙(CaCO_3)于瓷坩埚中,在 950~1000℃下灼烧至恒量。从中称取 0.04~0.05g 氧化钙(CaO),精确至 0.0001 g,置于干燥的内装一搅拌子的 200mL 锥形瓶中,加入 40mL 乙二醇,盖紧锥形瓶,用力摇荡,在 65~70℃水浴上加热 30min,每隔 5min 摇荡一次(也可用机械连续振荡代替)。用放有合适孔隙干滤纸的烧结玻璃过滤漏斗抽气过滤。如果过滤速度慢,应在烧结玻璃过滤漏斗中紧密塞一个带有钠石灰管的橡皮塞。用无水乙醇仔细洗涤锥形瓶和沉淀共三次,每次用量 10mL。卸下滤液瓶,用盐酸标准溶液滴定至溶液颜色由褐色变为橙色。

盐酸标准溶液对氧化钙的滴定度按下式计算:

$$T_{\text{CaO}} = \frac{m \times 1000}{V} (\text{mg/mL})$$

式中 V ——滴定时消耗盐酸标准溶液的体积(mL);

m ——氧化钙的质量(g)。

2) 测定步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.0001g,置于干燥的内装一根搅拌子的 200mL 锥形瓶中,加入 40mL 乙二醇,盖紧锥形瓶,用力摇荡,在 65~70℃水浴上加热 30min,每隔 5min 摇荡一次,也可用机械连续振荡代替。

用放有合适孔隙干滤纸的烧结玻璃过滤漏斗抽气过滤,(如果过滤速度慢,应在烧结玻璃过滤漏斗上塞上一个带有钠石灰管紧密的橡皮塞)。用无水乙醇或热的乙二醇仔细洗涤锥形瓶和沉淀共三次,每次用量 10mL。卸下滤液瓶,用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至溶液由褐色变为橙色。试样中游离氧化钙含量按下式计算:

$$f\text{-CaO}(\%) = \frac{T_{\text{CaO}} \times V}{m \times 1000} \times 100(\%)$$

式中 T_{CaO} ——每毫升盐酸标准溶液相当于氧化钙毫克数(mg/mL);

m ——试样质量(g);

V ——滴定时消耗盐酸标准溶液的体积(mL)。

数据处理方法同甘油酒精法。

1.3 水泥中三氧化硫的测定

水泥中的三氧化硫由石膏、熟料(特别是以石膏作矿化剂煅烧的熟料)和混合材引入。在水泥制造时加入适量石膏可以调节凝结时间符合要求,还具有增强、减缩等作用。制造膨胀水泥时,石膏还是一种膨胀组分,赋予水泥以膨胀等性能。但水泥中的三氧化硫含量过

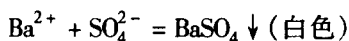
多,却会引起安定性问题。因此,在水泥生产过程中必须严格控制水泥中的三氧化硫含量。

测定水泥中三氧化硫含量的方法有多种,如硫酸钡重量法、磷酸熔样-氯化亚锡还原-碘量法以及离子交换法等。

一、测定原理

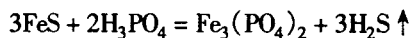
(一) 硫酸钡重量法的原理

用盐酸分解试样,使试样中不同形态的硫全部转变成可溶性的硫酸盐,以氯化钡 BaCl_2 作沉淀剂,使之生成 BaCl_2 沉淀。此沉淀的溶解度极小,化学性质非常稳定,经灼烧后称重,再换算得出三氧化硫 SO_3 的含量。反应式如下:

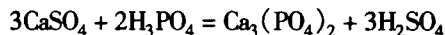


(二) 碘量法的基本原理

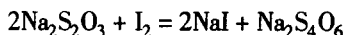
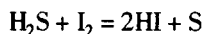
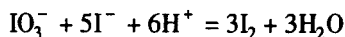
水泥中的硫主要以硫酸盐硫(石膏)存在,部分硫则存在于硫化钙、硫化亚锰、硫化亚铁等硫化物中。用磷酸溶解水泥试样时,水泥中的硫化物与磷酸发生下列反应,生成磷酸盐和硫化氢气体:



在有还原剂并加热的条件下,用浓磷酸溶解试样时,不仅硫化物与磷酸发生上述反应,硫酸盐也将与磷酸反应,生成的硫酸与还原剂氯化亚锡发生氧化还原反应,放出硫化氢气体:



根据碘酸钾溶液(加有碘化钾)在酸性溶液中析出碘的性质,在 H_2S 的吸收液中加入过量的碘酸钾标准溶液,使在溶液酸化时析出碘,并与硫化氢作用。剩余的碘则用硫代硫酸钠回滴:

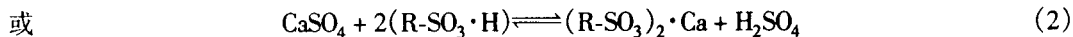
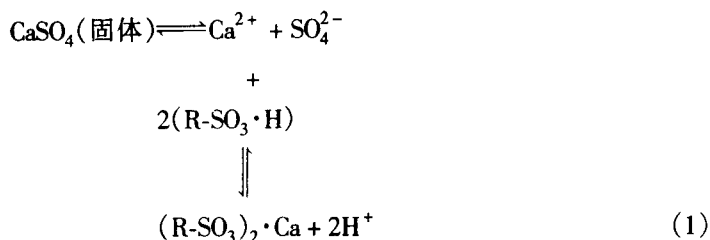


利用上述反应,先用磷酸处理试样,使水泥中的硫化物生成硫化氢逸出,然后用氯化亚锡-磷酸溶液处理试样,测定试样中的硫酸盐。

(三) 离子交换法的原理

水泥中的三氧化硫主要来自石膏。在强酸性阳离子交换树脂 $\text{R-SO}_3\cdot\text{H}$ 的作用下,石膏在水中迅速溶解,离解成 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子。 Ca^{2+} 离子迅速与树脂酸性基团的 H^+ 离子进行交换,析出 H^+ 离子,它与石膏离解所得 SO_4^{2-} 生成硫酸 H_2SO_4 ,直至石膏全部溶解,其离子

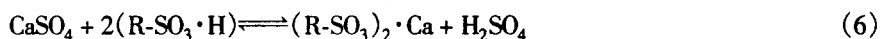
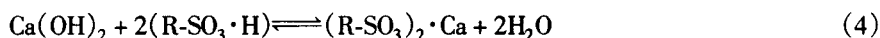
交换反应式为:



在石膏与树脂发生离子交换的同时,水泥中的 C_3S 等矿物将水解,生成氢氧化钙与硅酸:

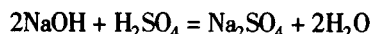


所得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,一部分与树脂发生离子交换,另一部分与 H_2SO_4 作用,生成 CaSO_4 ,再与树脂交换,反应式为



熟料矿物水解,当水解产物参与离子交换达到平衡时,并不影响石膏与树脂进行交换生成的 H_2SO_4 量,但使树脂消耗量增加,同时溶液中硅酸含量的增多,使溶液 pH 值减小,用 NaOH 滴定滤液时,所用指示剂必须与进入溶液的硅酸量相适应。

当石膏全部溶解后,将树脂及残渣滤除,所得的滤液,由于 C_3S 等水解的影响,使其中尚含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 。为使存在于滤液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和,并使滤液中尚未转化的 CaSO_4 全部转化成等当量的 H_2SO_4 ,必须在滤除树脂和残渣后的滤液中再加入树脂进行第二次交换,其反应按式(4)、式(6)进行。然后滤除树脂,用已知浓度的氢氧化钠标准溶液滴定生成的硫酸,根据消耗氢氧化钠标准溶液的毫升数,计算试样中三氧化硫百分含量:



在强酸性阳离子交换树脂中,若含钠型树脂时,它提供交换的阳离子为 Na^+ ,与石膏交换的结果将生成 Na_2SO_4 ,使交换产物 H_2SO_4 量减少,由 NaOH 溶液滴定算得的 SO_3 含量偏低。强酸性阳离子交换树脂出厂时一般为钠型,所以在使用时须预先用酸处理成氢型。用过的树脂(主要是钙型),可用酸进行再生,使其重新转变成氢型以继续使用。

二、测定方法

(一) 硫酸钡重量法

1) 试剂及配制

(1) 盐酸(1+1):用 1 份体积的市售盐酸与 1 份体积的水相混合。

(2) 氯化钡溶液(100g/L):将 100g 二水氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于水,加水稀释至 1L。

(3) 硝酸银溶液(5g/L):将 5g 硝酸银(AgNO_3)溶于水,加 10mL 硝酸(HNO_3),用水稀释至 1L。

2) 检查 Cl^- 离子

按规定洗涤沉淀数次后,用数滴水淋洗漏斗的下端,用数毫升水洗涤纸和沉淀,将滤液收集在试管中,加几滴硝酸银溶液,观察试管中溶液是否浑浊,如浑浊,继续洗涤并定期检查,直至用硝酸银检验不再浑浊为止。

3) 试样制备

取具有代表性的均匀样品,采用四分法缩分至 100g 左右,经 0.080mm 方孔筛筛析,用磁铁吸去筛余物中的金属铁,将筛余物经过研磨后使其全部通过 0.080mm 方孔筛。将样品充分混匀后,装入带有磨口塞的瓶中并密封。

4) 测定步骤

称取约 0.5g 试样,精确至 0.0001g,置于 300mL 烧杯中,加入 30~40mL 水使其分散。加 10mL 盐酸(1+1),用平头玻璃棒压碎块状物,慢慢地加热溶液,直至水泥完全分解。将溶液加热煮沸 5min。用中速滤纸过滤,将热水洗涤 10~12 次。调整滤液体积至 200mL,煮沸,在搅拌下滴加 10mL 热的氯化钡溶液,继续煮沸数分钟,然后移至温热处静置 4h 或过夜(此时溶液体积应保持 200mL)。用慢速滤纸过滤,温水洗涤,直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,灰化后在 800℃ 的马弗炉内灼烧 30min,取出坩埚置于干燥器中冷却至室温,称量。反复灼烧,直至恒重。

试样中三氧化硫含量按下式计算:

$$\text{SO}_3(\%) = \frac{m_1 \times 0.343}{m} \times 100(\%)$$

式中 m_1 ——灼烧后沉淀的质量(g);

m ——试样的质量(g);

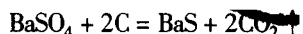
0.343——硫酸钡对三氧化硫的换算系数。

同一试样应分别测两次,两次结果的绝对误差应在 0.15% 以内。如超出允许范围,应在短时间内进行第三次测定,若结果与前两次或任一次分析结果之差符合规定,则取平均值,否则,应查找原因,重新按上述规定进行分析。

5) 注意事项

(1) 为了减少共存离子的干扰,沉淀应在稀溶液以及加热煮沸的条件下进行。加入沉淀后,应煮沸 3~5min,并在温热处静止 4h 或过夜。

(2) 沉淀在灼烧前应滤纸充分灰化。若有未燃尽的碳粒存在,将沉淀直接置于高温下灼烧时,可能会有部分硫酸钡被还原成硫化钡,使测定结果偏低:



(二) 离子交换法

1) 试剂及配制

(1) H 型 732 苯乙烯强酸性阳离子交换树脂(1×12):将 250g 钠型 732 型苯乙烯强酸性阳离子交换树脂(1×12)用 250mL 95%(V/V)乙醇浸泡过夜,然后倾出乙醇,再用水浸泡 6~8h。将树脂装入离子交换柱(直径约 5cm,长约 70cm)中,用 1500mL 盐酸(1+3)以每分钟 5mL 的流速进行淋洗。然后再用蒸馏水逆洗交换柱中的树脂,直至流出液中无氯离子。将树脂倒出,用布代漏斗以抽气泵抽滤,然后贮存在广口瓶中备用(树脂久放后,使用时应用水

清洗数次)。

用过的树脂应浸泡在稀酸中,当积至一定数量后,倾出其中夹带的不溶残渣,然后再用上述方法进行再生。

(2) 酚酞指示剂:将 1 g 酚酞溶于 100mL 95% (V/V) 乙醇中。

(3) NaOH 标准溶液(0.06mol/L):将 24g 氢氧化钠(NaOH)溶于 10L 水中,充分摇匀,贮存于带胶塞(装有钠石灰干燥管)的硬质玻璃瓶或塑料瓶内。称取约 0.3g 苯二甲酸氢钾($C_8H_5KO_4$),精确至 0.0001g,置于 400mL 烧杯中,加入约 200mL 新煮沸过的已用氢氧化钠溶液中和至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,用氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。

氢氧化钠标准溶液的浓度为

$$C(\text{NaOH}) = \frac{m \times 1000}{V \times 204.2} (\text{mol/L})$$

式中 m ——苯二甲酸氢钾的质量(g);

V ——滴定时消耗氢氧化钠标准溶液的体积(mL);

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量(g/mol)。

氢氧化钠标准溶液对三氧化硫的滴定度为

$$T_{\text{SO}_3} = C(\text{NaOH}) \times 40.03 (\text{mg/mL})$$

式中 $C(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准溶液的浓度(mol/L);

40.03——(1/2 SO_3)的摩尔质量(g/mol)。

2) 测定步骤

称取 0.2g 试样,精确至 0.0001g,置于已盛有 5g 树脂、一根搅拌子及 10mL 热水的 150mL 烧杯中,摇动烧杯使其分散。向烧杯中加入 40mL 沸水,置于磁力搅拌器上,加热搅拌 10min,以快速滤纸过滤,并用热水洗涤烧杯与滤纸上的树脂 4~5 次。滤纸及洗液收集于另一装有 2g 树脂及一根搅拌子的 150mL 烧杯中(此时溶液体积在 100mL 左右)。再将烧杯置于磁力搅拌器上搅拌 3min,用快速滤纸过滤,再用热水冲洗烧杯与滤纸上的树脂 5~6 次,滤液及洗液收集于 300mL 烧杯中。

向溶液中加入 5~6 滴酚酞指示剂溶液,用 NaOH 标准溶液(0.06mol/L)滴定至微红色。保存用过的树脂以便再生。

三氧化硫的含量百分数按下式计算:

$$\text{SO}_3(\%) = \frac{T_{\text{SO}_3} \times V}{m \times 1000} \times 100 (\%)$$

式中 T_{SO_3} ——每毫升氢氧化钠标准溶液相当于三氧化硫的毫克数(mg/mL);

V ——滴定时消耗的氢氧化钠标准溶液的体积(mL);

m ——试样的重量(g)。

数据处理方法同硫酸钡重量法。

3) 注意事项

(1) 为了避免 C_3S 和 C_2S 大量水化,第一次交换时溶液体积不应过大,以 50mL 为宜。

(2) 树脂用量必须严加控制,因树脂加少时,交换不完全,而树脂加多时则大大加速 C_3S

和 C_2S 的水化作用,故树脂量以干树脂量 2g 为宜。

(3) 第一次交换后,过滤洗涤 3~4 次足够,次数不宜太多,以防止 C_3S 、 C_2S 水化。

(4) 当水泥中掺入的是硬石膏或混合石膏时,由于某些硬石膏溶解慢,而离子交换时间较短,以致于石膏不能完全提取到溶液中去,使测定结果偏低。可适当延长搅拌时间,也可适当增加树脂的用量以及将试样研磨得更细一些。

(5) 若水泥采用氟石膏、盐田石膏或磷石膏作缓凝剂,由于 F^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 等离子将与 NaOH 反应,使滴定结果偏高。这时宜采用离子交换分离-EDTA 返滴定法或硫酸盐返滴定法。

(三) 碘量法

1) 试剂及配制

(1) 硫酸铜溶液(50g/L)。

(2) 氨性硫酸锌溶液(100g/L):将 100g 硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)溶于水后加 700mL 氨水,用水稀释至 1L。静止 24h,过滤后使用。

(3) 硫酸(1+2)。

(4) 无水碳酸钠(Na_2CO_3),将无水碳酸钠用玛瑙研钵研细至粉末状保存。

(5) 氯化亚锡-磷酸溶液:将 1000mL 磷酸放在烧杯中,在通风橱中于电热板上加热脱水,至溶液体积缩减至 850~950mL 时,停止加热。待溶液温度降至 100℃ 以下时,加入 100g 氯化亚锡($SnCl_2 \cdot 2H_2O$),继续加热至溶液透明,且无大气泡冒出为止(此时溶液的使用期一般以不超过两周为宜)。

(6) 明胶溶液(5g/L):将 0.5g 明胶(动物胶)溶于 100mL 70~80℃ 的水中。用时现配。

(7) 碘酸钾标准溶液(0.03mol/L):将 5.4g 碘酸钾(KIO_3)溶于 200mL 新煮沸过的冷水中,加入 5g 氢氧化钠(NaOH)及 150g 碘化钾(KI),溶解后移入棕色玻璃下口瓶中,再以新煮沸过的冷水稀释至 5L,摇匀。

(8) 重铬酸钾基准溶液(0.03mol/L):称取 1.470g 已于 150~180℃ 烘过 2h 的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$),精确至 0.0001g,置于烧杯中,用 100~150mL 水溶解后,移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

(9) 硫代硫酸钠标准溶液(0.03mol/L):将 37.5g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)溶于 200mL 新煮沸过的冷水中,加入约 0.25g 无水碳酸钠,搅拌溶解后移入棕色玻璃下口瓶中,再以新煮沸过的冷水稀释至 5L,摇匀。静置 14 天后使用。

(10) 淀粉溶液(10g/L):将 1g 淀粉(水溶性)置于小烧杯中,加水调成糊状后,加入沸水稀释至 100mL,再煮沸约 1min,冷却后使用。

(11) 硫代硫酸钠标准溶液浓度的标定:

取 15.00mL 重铬酸钾基准溶液放入带有磨口塞的 200mL 锥形瓶中,加入 3g 碘化钾(KI)及 50mL 水,溶解后加入 10mL 硫酸(1+2),盖上磨口塞,于暗处放置 15~20min。用少量水冲洗瓶壁及瓶塞,以硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色,加入约 2mL 淀粉溶液,再继续滴定至蓝色消失。

另以 15mL 水代替重铬酸钾基准溶液,按上述分析步骤进行空白试验。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按下式计算: