

无机材料实验

施惠生 主编



胶凝材料实验

玻璃与陶瓷材料实验

建筑结构与功能材料实验

金属材料实验

同济大学出版社

无机材料实验

施惠生 主编

同济大学出版社

内 容 提 要

本书选编了与无机材料有关的 67 个实验,内容涉及到无机材料的众多领域,包括胶凝材料、建筑结构与功能材料、玻璃与陶瓷材料、金属材料等各个方面。书末还收录了本书引用和涉及的有关标准的目录,便于读者查阅。

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

图书在版编目(CIP)数据

无机材料实验/施惠生主编. —上海:同济大学出版社, 2003. 3

ISBN 7-5608-2574-5

I. 无… II. 施… III. 无机材料—实验
IV. TB321. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 003113 号

无机材料实验

施惠生 主编

责任编辑 解明芳 欧阳丽 责任校对 郁 峰 封面设计 陈益平

出 版

发 行 同济大学出版社

(上海四平路 1239 号 邮编 200092 电话 021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 江苏启东印刷厂印刷

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 16

字 数 409600

印 数 1—3000

版 次 2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5608-2574-5/TB·41

定 价 24.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换

前 言

无机材料是材料科学的一个重要分支。材料、能源和信息一起组成了客观世界的三大要素,正是由于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,对无机材料不断提出新的要求。无机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带来深远的影响。现代科学技术同实验相依为命,犹如鱼水不可分离。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,可以认为无机材料科学是一门实验科学。因此,实验教学也是无机材料专业最重要的教学环节之一。然而这一领域,至今尚没有一本适合于无机材料专业学生使用的实验教材。

在新的形势下,为了更好地面向 21 世纪的教学,适应时代发展的需要,与时俱进,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无机材料科学技术人员,我们在原《无机非金属材料实验》教材的基础上,编写了《无机材料实验》这本教材。编写本教材过程中,我们广泛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,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,对实验内容除按最新的相关标准和规范进行了修订外,还进行了大幅度的调整和充实,删去了不属于无机材料领域的热工基础实验,增编了金属材料实验和学生毕业科研中常遇到的一些基础实验,使之更适合现代社会的知识需求和无机材料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材料专业用实验教材,在内容选择上以常规和基本实验为主,选编了与无机材料有关的 67 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,以及与材料科学研究及开发相关的部分基础实验。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、混凝土制品、材料性能检测、金属材料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材料有关的科研、设计、生产、施工、管理、监理、检测等各类工程技术人员参考。

本书是同济大学“十五”规划教材,得到了同济大学教材、学术著作出版基金委员会资助。本书由施惠生教授主编。全书分为四章,分别由施惠生教授、王劲副教授、吴知方副教授和周蔡副教授、严彪高级工程师编写。

借此机会,谨向在本书编写和出版工作中给予支持和帮助的各位老师表示衷心的感谢。书中如有不妥之处,敬请广大读者提出宝贵意见。

编 者

2002 年 12 月

目 录

第一篇 胶凝材料实验	(1)
实验 1.1 水分、烧失量和不溶物的测定	(1)
实验 1.2 水泥生料中碳酸钙滴定值的测定	(3)
实验 1.3 水泥熟料中游离氧化钙的测定	(5)
实验 1.4 水泥中三氧化硫的测定	(9)
实验 1.5 混合材料的检验	(16)
实验 1.6 生石灰消化速度的测定	(22)
实验 1.7 建筑石膏标准稠度用水量和强度的测定	(23)
实验 1.8 水泥细度检验——筛析法	(25)
实验 1.9 水泥密度的测定	(27)
实验 1.10 水泥比表面积的测定	(28)
实验 1.11 水泥标准稠度用水量、凝结时间、安定性的测定	(35)
实验 1.12 水泥胶砂强度的检验	(41)
实验 1.13 水泥胶砂流动度的测定	(49)
实验 1.14 水泥水化过程的观测——显微镜法	(51)
实验 1.15 水泥水化热的测定	(53)
实验 1.16 物料易磨性的测定	(58)
实验 1.17 水泥生料易烧性的测定	(62)
实验 1.18 膨胀水泥膨胀率的测定	(63)
实验 1.19 用结合水法测定水泥水化速度	(65)
实验 1.20 水泥石中氢氧化钙的分析	(70)
实验 1.21 硬化自应力水泥中剩余石膏量的分析	(73)
实验 1.22 水泥-水体系减缩试验	(75)
实验 1.23 水泥工艺综合性实验	(76)
第二篇 建筑结构与功能材料实验	(80)
实验 2.1 石材密度、表观密度、容积密度、吸水率测定	(80)
实验 2.2 钢筋拉伸、弯曲试验	(82)
实验 2.3 木材强度、含水率的测定	(86)
实验 2.4 混凝土用骨料试验	(90)
实验 2.5 普通混凝土拌合物稠度、表观密度测定	(102)
实验 2.6 普通混凝土力学性能试验	(105)
实验 2.7 建筑砂浆稠度、分层度、抗压强度测定	(111)
实验 2.8 混凝土抗冻性检验	(115)
实验 2.9 混凝土外加剂试验	(118)

实验 2.10	混凝土制品工艺原理试验	(127)
实验 2.11	烧结普通砖抗压强度试验	(131)
实验 2.12	绝热材料稳态热性能试验	(133)
实验 2.13	建筑吸声产品吸声系数测量试验	(136)
实验 2.14	建筑材料色度、白度、光泽度的测量	(139)
实验 2.15	石油沥青针入度、延度、软化点试验	(144)
实验 2.16	改性沥青防水卷材试验	(147)
实验 2.17	建筑密封材料试验	(151)
实验 2.18	建筑防水涂料试验	(156)
第三篇	玻璃与陶瓷材料实验	(161)
实验 3.1	玻璃折射率和平均色散的测定	(161)
实验 3.2	玻璃密度的测定	(163)
实验 3.3	玻璃软化温度的测定	(166)
实验 3.4	玻璃析晶性能的测定	(169)
实验 3.5	玻璃化学稳定性的测定	(172)
实验 3.6	玻璃表面张力的测定	(175)
实验 3.7	玻璃热稳定性的测定	(178)
实验 3.8	玻璃应力和退火温度的测定	(180)
实验 3.9	玻璃透过率和光谱的测定	(185)
实验 3.10	玻璃熔制试验	(188)
实验 3.11	玻璃(陶瓷)线膨胀系数的测定	(190)
实验 3.12	可塑性测定	(192)
实验 3.13	气孔率、吸水率及体积密度测定	(198)
实验 3.14	陶瓷真比重的测定	(200)
实验 3.15	陶瓷固体粉料的细度和颗粒度测定	(203)
实验 3.16	显微硬度测定	(212)
实验 3.17	介质损耗角正切及介电常数的测定	(215)
实验 3.18	烧结温度和烧结温度范围测定	(218)
实验 3.19	泥浆性能测定	(223)
实验 3.20	白度测定	(230)
实验 3.21	玻璃(陶瓷)抗折强度的测定	(233)
第四篇	金属材料实验	(235)
实验 4.1	金相显微分析试样的制备	(235)
实验 4.2	铁碳合金平衡组织的观察	(236)
实验 4.3	钢淬火、回火后的硬度测定	(239)
实验 4.4	灰铸铁和球墨铸铁以及铝合金的金相组织观察	(241)
实验 4.5	Ti-Ni 形状记忆合金制备弹簧的测量和计算	(242)
附录	本书引用与涉及的有关标准	(245)
参考文献		(248)

第一篇 胶凝材料实验

实验 1.1 水分、烧失量和不溶物的测定

一、水分的测定

矿物和岩石中的水分,一般以附着水和化合水两种形态存在。附着水不是物质的固有部分,其含量与其细度以及周围空气的湿度有关。化合水有结晶水和结构水两种形式:结晶水是以 H_2O 分子状态存在于物质的晶格中(如二水石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),通常在 400°C 以下加热便可完全除去;结构水是以化合状态的氢或氢氧基的形式存在于物质的晶格中,一般需加热到高温才能分解并放出水。

附着水分通常在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下就能除掉,在测定矿物和岩石中的附着水分时,可把试样在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重。天然二水石膏由于其失去结晶水的温度较低,在 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 时即可开始变成半水石膏,故测定其附着水通常是在 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

水泥在吸水后,熟料矿物即发生水化,水以化合水形态存在,在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下不可能将其烘出。有时掺入水泥中的混合材含水量较大。水分的存在实际上是降低了水泥的有效质量,影响了水泥品质,此水分应包括在烧失量的测定中,不应另行扣除。

物料水分的测定就是测定物料附着水分的百分含量。

(一) 用烘干箱测定水分

用分度值为 0.1g 的天平准确称取试样 50g ,倒入小盘内,对于一般的物料,放于 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 的恒温控制的烘干箱中烘干至恒重,取出冷却后称量。对石膏等物料,控制温度应根据物料性质另定。

物料中水分的百分含量按下式计算:

$$\text{水分} = \frac{m - m_1}{m} \times 100\%$$

式中 m ——烘干前试样质量, g ;

m_1 ——烘干后试样质量, g 。

(二) 用红外线干燥仪测定水分

用分度值为 0.1g 的天平称取试样 50g ,置于已知质量的小盘内,放在 250W 红外线灯下 3cm 处烘 10min 左右(湿物料需 $20 \sim 30\text{min}$)。取下,置干燥器内冷却后称量,计算公式同上。

用红外线烘干水分时,严防冷物触灯,以免引起灯泡爆裂。

(三) 注意事项

1. 石膏附着水分测定时烘干温度应为 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$,不得使用红外线干燥仪。
2. 测定时尽量采用物料的粉体试样,大块样品应先破碎到 1cm 以下再测定。

二、烧火量的测定

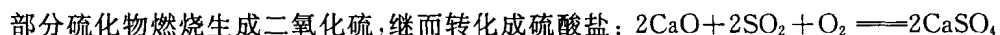
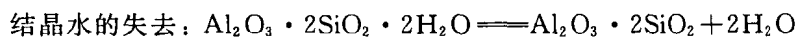
为进行配料计算和物料平衡计算,需要将水泥原料的化学组成换算成灼烧基(即对各成份乘以 $100/(100-\text{烧失量})$)的含量,因此烧失量的值是配料的一个重要参数。

一般规定,试样在 $950^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 下灼烧后减少的质量百分数即为烧失量(个别物料试样的测定温度则另作规定)。

当在高温下灼烧时,试样中的许多组分将发生氧化、分解及化合等反应。如:



表现在烧失量上是质量增加。



所以,烧失量实际上是样品中各种化学反应在质量上的增加和减少的代数和。烧失量的大小与灼烧温度、灼烧时间及灼烧方式等有关。正确的灼烧方法应是在马弗炉中(不应使用硅碳棒炉)由低温升起达到规定温度并保温半小时以上。含煤量大的生料更要避免直接在高温下进行灼烧。含煤量大的试样常会侵蚀瓷坩埚而造成误差。

(一) 测定方法

准确称取约 1g 试样,放入已灼烧恒重的瓷坩埚中,将坩埚盖盖上并留有一缝隙。然后将坩埚放入马弗炉内,由低温升至所需温度,并保持半小时以上。取出坩埚,置于干燥器中冷却至室温称量,如此反复灼烧,直至恒重。

(二) 计算

烧失量的百分含量 X_{LOI} 按下式计算

$$X_{\text{LOI}} = \frac{m - m_1}{m} \times 100$$

式中 m ——灼烧前试料的质量, g;

m_1 ——灼烧后剩余物的质量, g。

(三) 注意事项

1. 灼烧应从低温升起,对瓷坩埚有侵蚀性的试样应在铂坩埚中测定。
2. 为了正确反映灼烧基化学组分,烧失量试样和进行全分析的试样应同时称取。
3. 国家标准 GB176—1996 规定,在对水泥试样进行烧失量测定时应直接取样测定,不能将水泥试样先经过烘样处理后再称样测定。
4. 矿渣水泥在灼烧过程中由于硫化物的氧化引起烧失量测定的误差,可通过下式进行校正:

$$\begin{aligned} & 0.8 \times (\text{水泥灼烧后测得的 SO}_3 \text{ 百分数} - \text{水泥未经灼烧时的 SO}_3 \text{ 百分数}) \\ & = 0.8 \times (\text{由于硫化物的氧化产生的 SO}_3 \text{ 百分数}) = \text{吸收空气中氧的百分数} \end{aligned}$$

因此,校正后的烧失量(%) = 测得的烧失量(%) + 吸收空气中氧的百分数(%)。

三、不溶物的测定

不溶物是衡量水泥质量的一项不可忽视的指标,通过对不溶物的测定能判断熟料煅烧

的好坏,在各国水泥标准中对不溶物均有严格的技术指标。

不溶物是指在一定浓度的酸和碱溶液中对水泥(或熟料)进行处理后得到的残渣。此残渣并非是指某一化学成分,而是在规定条件下某些混合物(主要成分为硅、铁、铝)的总量,其结果随着测定条件的改变而不同,测定条件对不溶物含量高的水泥样品的影响尤为显著。

(一) 测定方法

1. 准确称取约 1g 试样,置于烧杯中,加入 25ml 冷水,搅拌使试样分散,边搅拌边快速加入 5mL 盐酸,用平头玻璃棒压碎块状物使试样分解完全。加水稀释至 50mL,盖上表面皿,将烧杯置于蒸汽浴中加热 15min,用中速定量滤纸过滤,用热水充分洗涤烧杯、滤纸和残渣 10 次以上。

2. 将残渣连同滤纸一起移入原烧杯中,加入 100mL 10g/L 的氢氧化钠溶液,盖上表面皿置于蒸气浴中加热 15min,加热期间搅动滤纸和残渣 2~3 次。取下烧杯,加入 1~2 滴甲基红指示剂溶液(2g/L),滴加盐酸(1+1)至溶液呈红色再过量 8~10 滴。用中速定量滤纸过滤,用 20g/L 热硝酸铵溶液充分洗涤 14 次以上。

3. 将残渣及滤纸一并移入已灼烧至恒重的瓷坩埚中,烘干、灰化后在 950℃~1000℃ 的马弗炉内灼烧半小时,取出坩埚,置于干燥器中冷却至室温后称量,如此反复灼烧,直至恒重。

(二) 计算

不溶物的百分含量 X_{IR} 按下式计算:

$$X_{IR} = \frac{m_1}{m} \times 100$$

式中 m_1 ——灼烧后不溶物的质量,g;

m ——试料的质量,g;

(三) 注意事项

1. 不溶物的测定方法是一个规范性很强的经验方法。结果正确与否同试剂浓度、试剂量、温度、处理时间等密切相关。为了减小误差,提高精密度,在操作步骤上应更为严密。

2. 在加水分散试样及加酸分解试样时,切勿使试样结块。

3. 如果试样中锰含量高,在加酸分散试样时,可将溶液稍稍加温。

4. 将烧杯置于蒸汽浴中加热,即指使烧杯处于水蒸汽包围之中(杯中溶液应完全浸入蒸汽中),而杯底不能与水相接触。

5. 经酸处理后过滤时,如果滤液不清,可再次过滤。

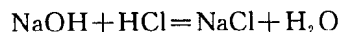
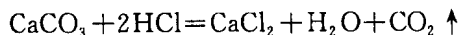
实验 1.2 水泥生料中碳酸钙滴定值的测定

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)。在生料中先加入过量的已知浓度的盐酸溶液,加热使其与碳酸盐完全反应,剩余的盐酸以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定过剩的盐酸,根据盐酸的实际消耗量计算碳酸盐的含量,即为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 的氢氧化钠标准溶液: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:

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

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。

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。

(二) 测定步骤

准确称取约 0.5g 试样,置于 250mL 锥形瓶中。用少量水冲洗内壁使试样润湿,然后从滴定管中准确加入 25mL 0.5000mol/L 盐酸标准滴定溶液(V_1),用水冲洗瓶口和瓶壁,并用量筒加入 30mL 水,将锥形瓶放在小电炉上加热,在加热过程中,应将锥形瓶摇荡 2~3 次,以促进试样完全分解。待溶液沸腾后,继续在电炉上微沸 2~3min。取下,用水冲洗瓶口及瓶壁,加 5 滴 10g/L 酚酞指示剂溶液,用 0.2500mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定至淡红色,在 30s 内不消失为止(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——($1/2\text{CaCO}_3$)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. 加酸时应随时摇荡,以防试样粘在瓶底,不易分解。

4. 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,从理论上讲,碳酸钙滴定值可以利用分式 $1.789\text{CaO} + 2.48\text{MgO}$ 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。

实验 1.3 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-CaO)。f-CaO 含量直接表明了熟料煅烧质量的好坏,f-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-CaO 也是一个重要指标。

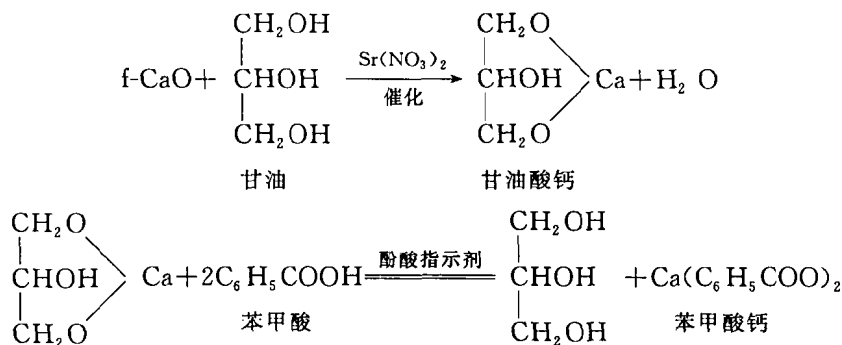
一、测定原理

水泥熟料中的游离氧化钙可用化学分析方法和显微分析方法测定。化学分析方法是采用适当的溶剂如甘油乙醇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-CaO)含量。

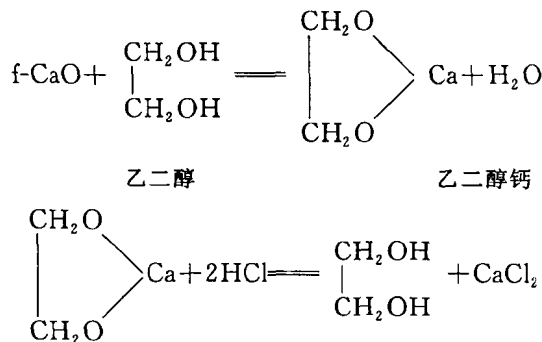
(一) 甘油乙醇法的测定原理

在无水甘油乙醇混合溶液中,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-CaO 的含量。反应式如下:



(二) 乙二醇法的测定原理

乙二醇在 65℃~75℃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:



甘油乙醇法的特点是准确、可靠,但需进行煮沸,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乙醇法相似。

二、测定方法

(一) 甘油乙醇法

1. 试剂及配制

(1) 无水乙醇:含量不低于 99.5%(V/V)。

(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 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腾,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,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。然后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) 用甘油乙醇法所测得的氧化钙,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潮。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。因为甘油与氧化钙反应会生成水,水与熟料矿物的水化作用会生成氢氧化钙,如果煮沸时间过长,则始终会有微红色呈现,测定值会偏高,因此,一定要控制煮沸时间和滴定次数。

(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 NaOH 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 CO₂ 等使微红色褪去时,必须再用 NaOH 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) 沸煮目的是加速反应,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。

(6) 在加热开始时,每隔 5~10min 摇动锥形瓶一次,以防试样粘结瓶底。

(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的配制: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)加水稀释至 1L,摇匀。

取一定量碳酸钙(CaCO₃)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 0.0001g,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:

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

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 1g 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

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乙醇法。

实验 1.4 水泥中三氧化硫的测定

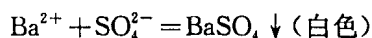
水泥中的三氧化硫是由石膏、熟料(特别是以石膏作矿化剂煅烧的熟料)或混合材料引入。在水泥制造时加入适量石膏可以调节凝结时间,还具有增强、减缩等作用。制造膨胀水泥时,石膏还是一种膨胀组分,赋予水泥以膨胀等性能。但水泥中的三氧化硫含量过多,却会引起水泥体积安定性不良等问题。因此,在水泥生产过程中必须严格控制水泥中的三氧化硫含量。

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

一、测定原理

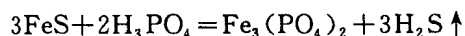
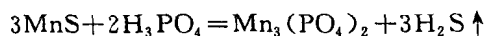
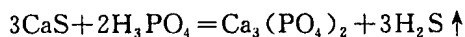
(一) 硫酸钡质量法的测定原理

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 BaSO_4 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:

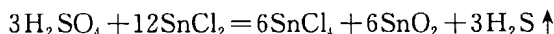
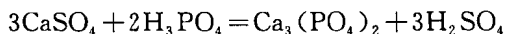


(二) 碘量法的测定原理

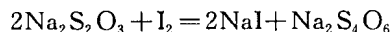
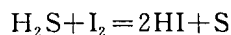
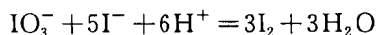
水泥中的硫主要以硫酸盐硫(石膏)存在,部分硫则存在于硫化钙、硫化亚锰、硫化亚铁等硫化物中。用磷酸溶解水泥试样时,水泥中的硫化物与磷酸发生下列反应,生成磷酸盐和硫化氢气体;其反应式如下:



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:



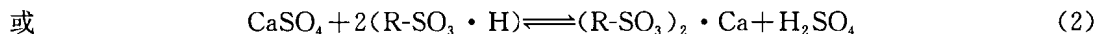
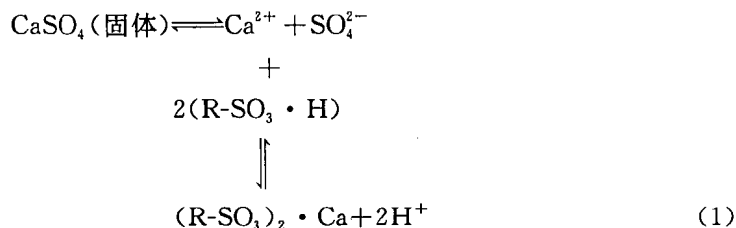
根据碘酸钾溶液(加有碘化钾)在酸性溶液中析出碘的性质,在 H_2S 的吸收液中加入过量的碘酸钾标准溶液,使在溶液酸化时析出碘,并与硫化氢作用,剩余的碘则用硫代硫酸钠回滴,其反应式如下:



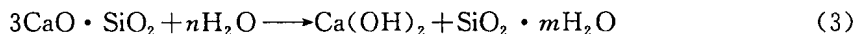
利用上述反应,先用磷酸处理试样,使水泥中的硫化物生成硫化氢逸出,然后用氯化亚锡-磷酸溶液处理试样,测定试样中的硫酸盐。

(三) 离子交换法的测定原理

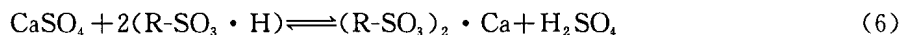
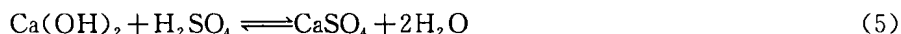
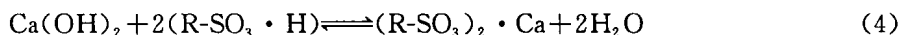
水泥中的三氧化硫主要来自石膏。在强酸性阳离子交换树脂 $\text{R-SO}_3 \cdot \text{H}$ 的作用下,石膏在水中迅速溶解,离解成 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子。 Ca^{2+} 离子迅速与树脂酸性基团的 H^+ 离子进行交换,析出 H^+ 离子,它与石膏离解所得 SO_4^{2-} 生成硫酸 H_2SO_4 ,直至石膏全部溶解,其离子交换反应式为



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:

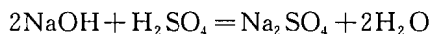


所得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,一部分与树脂发生离子交换,另一部分与 H_2SO_4 作用,生成 CaSO_4 ,再与树脂交换,反应式为



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 等矿物水解的影响,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,若为含钠型树脂时,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) 硫酸钡质量法

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($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于水中,加水稀释至1L。

(3) 硝酸银溶液(5g/L):将5g硝酸银(AgNO_3)溶于水中,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重的瓷坩埚中,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