

JC

中华人民共和国建材行业标准

JC/T420-2006

水泥原料中氯离子的化学分析方法

Methods for chemical analysis of chloride for cement raw material

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

水泥原料中氯离子的化学分析方法

1 适用范围

本标准规定了磷酸蒸馏—汞盐滴定法测定水泥原料中氯离子的化学分析方法。

本标准适用于水泥原料及指定采用本标准的其它材料。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T2007.1 散装矿产品取样、制样通则、手工取样

GB/T6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 试验的基本要求

3.1 试验次数

每项测定的试验次数规定为两次，用两次试验平均值表示测定结果。

3.2 质量、体积、滴定度和结果的表示

用“克(g)”表示质量，精确至0.0001g。滴定管体积用“毫升(mL)”表示，精确至0.05mL。滴定度单位用“毫克每毫升(mg/mL)”表示，滴定度修约后保留有效数字三位。

3.3 空白试验

使用相同量的试剂，不加入试样，按照相同的测定步骤进行试验，计算时从测定结果中扣除空白试验值。

4 方法提要

用规定的蒸馏装置在250℃~260℃温度条件下，以过氧化氢和磷酸分解试样，以净化空气做载体，进行蒸馏分离氯离子，用稀硝酸作吸收液，蒸馏10min-15min后，用乙醇吹洗冷凝管及其下端于锥形瓶

内，乙醇的加入量占75%（体积分数）以上。在PH3.5左右，以二苯偶氮碳酰肼为指示剂，用硝酸汞标准滴定溶液进行滴定。

5 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂应不低于分析纯。用于标定与配制标准溶液的试剂应为基准试剂。所用水应符合GB/T6682中规定的三级水要求。

本标准所列市售浓液体试剂的密度指20℃的密度，单位为克每立方厘米（g/cm³）。

5.1 硝酸（HNO₃），密度1.39g/cm³~1.41g/cm³，或质量分数65%~68%

5.2 磷酸（H₃PO₄），密度1.68g/cm³或质量分数≥85%。

5.3 乙醇（C₂H₅OH），体积分数95%或无水乙醇。

5.4 过氧化氢（H₂O₂），质量分数30%。

5.5 氢氧化钠（NaOH）溶液 [C（NaOH）=0.5mol/L]

将2g氢氧化钠溶于100mL水中。

5.6 硝酸溶液 [C（HNO₃）= 0.5mol/L]

取3mL硝酸（5.1），用水稀释至100mL。

5.7 氯离子标准溶液

准确称取0.3297g已在105℃-110℃烘2h的氯化钠，溶于少量水中，然后移入1L容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液1mL含0.2mg氯离子。

吸取上述溶液50.00mL，注入250mL容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液1mL含0.04mg氯离子。

5.8 硝酸汞标准滴定溶液 [C（Hg（NO₃）₂）=0.001mol/L]

5.8.1 硝酸汞标准滴定溶液 [C（Hg（NO₃）₂）=0.001mol/L]的配制

称取0.34g硝酸汞 [Hg（NO₃）₂·1/2H₂O]，溶于10mL硝酸（5.6）中，移入1L容量瓶内，用水稀释至标线，摇匀。

5.8.2 硝酸汞标准滴定溶液 [C（Hg（NO₃）₂）=0.001mol/L]的标定

用微量滴定管准确加入5.00mL0.04mg/mL氯离子标准溶液（5.7）

于50mL锥形瓶中,加入20mL乙醇(5.3)及1~2滴溴酚蓝指示剂(5.11),用氢氧化钠溶液(5.5)调至溶液呈蓝色,然后用硝酸(5.6)调至溶液刚好变黄,再过量1滴(PH约为3.5),加入10滴二苯偶氮碳酰肼指示剂(5.12),用硝酸汞标准滴定溶液滴定至樱桃红色出现。

同时进行空白试验。使用相同量的试剂,不加入氯离子标准溶液,按照相同的测定步骤进行试验。

硝酸汞标准滴定溶液对氯离子的滴定度,按式(1)计算:

$$T_{Cl} = \frac{0.04 \times 5.00}{V_2 - V_1} = \frac{0.2}{V_2 - V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

T_{Cl} —硝酸汞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_2 —标定时消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 —空白试验消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.04—氯离子标准溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

5.00—加入氯离子标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

5.9 硝酸汞标准滴定溶液[C(Hg(NO₃)₂)=0.005mol/L]

5.9.1 硝酸汞标准滴定溶液[C(Hg(NO₃)₂)=0.005mol/L]的配制

称取1.67g硝酸汞[Hg(NO₃)₂·1/2H₂O],溶于10mL硝酸(5.6)中,移入1L容量瓶内,用水稀释至标线,摇匀。

5.9.2 硝酸汞标准滴定溶液[C(Hg(NO₃)₂)=0.005mol/L]的标定

用微量滴定管准确加入7.00mL0.2mg/mL氯离子标准溶液(5.7)于50mL锥形瓶中,以下操作按5.8.2步骤进行。

硝酸汞标准滴定溶液对氯离子的滴定度,按式(2)计算:

$$T_{Cl} = \frac{0.2 \times 7.00}{V_4 - V_3} = \frac{1.4}{V_4 - V_3} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

T_{Cl} —硝酸汞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_4 —标定时消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 —空白试验消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

0.2—氯离子标准溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

7.00—加入氯离子标准溶液的体积,单位为毫升(mL)。

5.10 硝酸银溶液5g/L

将5g硝酸银($AgNO_3$)溶于1L水中。

5.11 溴酚蓝指示剂溶液(1g/L)

将0.1g溴酚蓝溶于100 mL乙醇(1+4)中。

5.12 二苯偶氮碳酰肼溶液(10g/L)

将1g二苯偶氮碳酰肼溶于100mL乙醇(5.3)中。

6 仪器与设备

6.1 天平

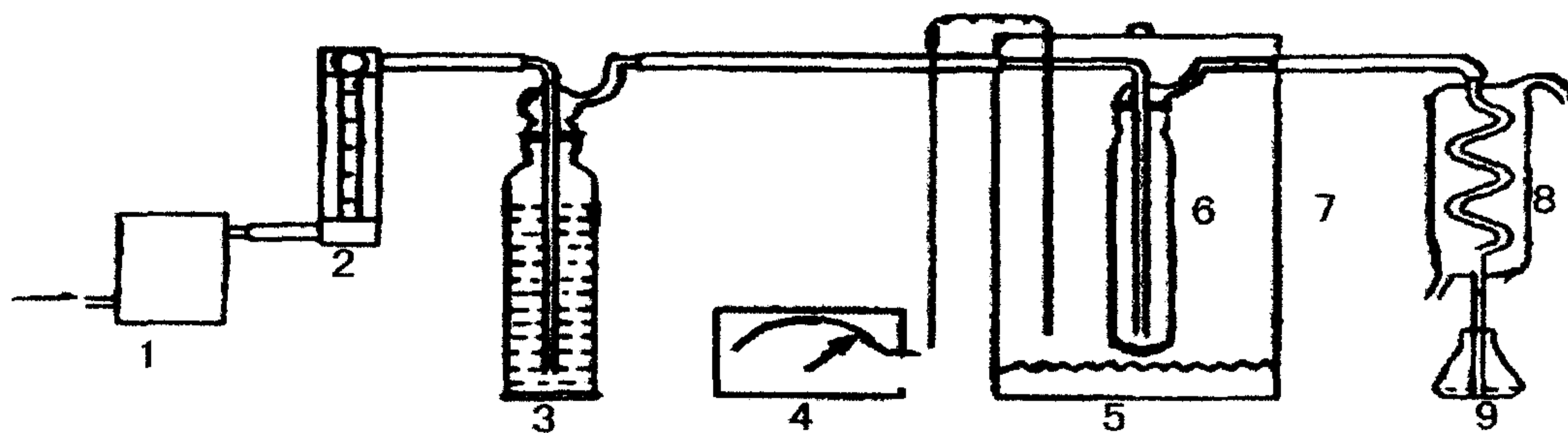
精确至0.0001g。

6.2 玻璃容量器皿

滴定管、容量瓶、移液管、称量瓶。

6.3 测氯蒸馏装置

测氯蒸馏装置如图1所示。



1、吹气泵 2、转子流量计 3、洗气瓶,内装硝酸银溶液(5.10)

4、温控仪 5、电炉 6、石英蒸馏管 7、炉膛保温罩 8、蛇形冷凝管

9、50mL锥形瓶

7 试样的制备

取样方法按GB/T2007.1进行。试样必须具有代表性和均匀性。由实验室试样缩分后的试样应不少于200g，以四分法或缩分器将试样缩减至不少于50g，然后研磨至全部通过孔径为0.08mm方孔筛，将试样充分混匀，装入试样瓶中，密封保存，供测定用。其余作为原样密封保存备用。

8 分析步骤

向50mL锥形瓶中加入约3mL水及5滴硝酸(5.6)，放在冷凝管下端用以承接蒸馏液，冷凝管下端的硅胶管插于锥形瓶的溶液中。

称取约0.3g(m)试样，精确至0.0001g，置于已烘干的石英蒸馏管中，勿使试料粘附于管壁。

向蒸馏管中加入5滴过氧化氢(5.4)溶液，摇动后加入5mL磷酸(5.2)，套上磨口塞，摇动待试料分解产生的二氧化碳气体大部分逸出后，将固定架套在石英蒸馏管上，并将其置于温度250℃~260℃的测氯蒸馏装置(6.3)炉膛内，迅速地以硅橡胶管连接好蒸馏管的进出口部分(先连出气管，后连进气管)，盖上炉盖。

开动气泵，调节气流速度在100mL/min~200mL/min，蒸馏10min~15min后关闭气泵，拆下连接管，取出蒸馏管置于试管架内。

用乙醇(5.3)吹洗冷凝管及其下端子锥形瓶内(乙醇用量约为15mL)。由冷凝管下部取出承接蒸馏液的锥形瓶，向其中加入1~2滴溴酚蓝指示剂(5.11)，用氢氧化钠溶液(5.5)调至溶液呈蓝色，然后用硝酸(5.6)调至溶液刚好变黄，再过量1滴，加入10滴二苯偶氮碳酰肼指示剂(5.12)，用硝酸汞标准滴定溶液(5.8或5.9)滴定至樱桃红色出现。

氯离子含量为0.2%~1%时，蒸馏时间应为约15min~20min；用硝酸汞标准滴定溶液 $[C(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)=0.005\text{mol/L}]$ 进行滴定。

进行试样分析时，应同时进行空白试验，并对测定结果加以校正。

9 结果表示与计算

氯离子的含量按式(3)计算：测试结果以质量百分数计，氯离子的测试结果表示至小数点后三位。

$$X_{Cl^-} = \frac{T_{Cl^-}(V_6 - V_5)}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

X_{Cl^-} —氯离子的质量分数，%；

T_{Cl^-} —每毫升硝酸汞标准滴定溶液相当于氯离子的毫克数，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

V_5 —空白试验消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_6 —滴定时消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

M —试样的质量，单位为克(g)。

10 允许差

本标准所列允许差均为绝对偏差，质量分数表示。

同一试验室的允许差是指：同一分析试验室的同一分析人员（或两个分析人员），采用本标准方法分析同一试样时，两次分析结果之差应符合的允许差规定。如超出允许范围，应在短时间内进行第三次测定（或第三者的测定），测定结果与前两次或任一次分析结果之差值符合允许差规定时，则取其平均值，否则，应查找原因，重新按上述规定进行分析。

不同试验室的允许差是指：两个试验室采用本标准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符合的允许差规定。如有争议时，将样品送省级及省级以上国家认可的质量监督检验机构进行仲裁分析，以仲裁单位报出的结果为准。

氯离子测定结果的允许差见表1。

表1 氯离子测定结果的允许差

氯离子含量范围 (%)	同一试验室的允许差 (%)	不同试验室的允许差 (%)
≤0.10	0.002	0.003
0.10~0.3	0.010	0.015
0.30~1.0	0.020	0.030