

硫酸钡重量法测定水泥中三氧化硫

谢建忠

(山西省建筑材料质量检验检测中心,山西 太原 030013)

摘要: 硫酸钡重量法作为水泥中三氧化硫含量测定的基准法,实际操作中有许多因素影响其测定的准确性,通过对操作过程中的细节及注意事项进行分析、探讨,以便能更好地进行操作,从而保证测定结果的准确。

关键词: 硫酸钡;三氧化硫;测定方法

中图分类号:O655.1 文献标识码:A 文章编号:1004-7050(2019)06-0041-03

引 言

水泥中的三氧化硫是用石膏或工业副产物——脱硫石膏作为凝结时间调节剂而带入,适当的含量对水泥有好的作用,但超过一定的量就会对水泥造成不良影响,甚至破坏水泥石的硬化结构,因此国家标准对其含量有严格要求。水泥生产过程中会对出磨水泥、出厂水泥的三氧化硫进行检测并控制,GB/T176—2017《水泥化学分析方法》中,对水泥中三氧化硫含量的检测方法有硫酸钡重量法、碘量法、离子交换法、库仑滴定法等,其中硫酸钡重量法为基准法。因硫酸钡重量法受水泥成分、试验环境、试验条件的影响较少、检测结果较为准确,通常被企业用于出厂水泥三氧化硫的检测。但在实际操作过程中,也会有一些因素影响其准确性,需要注意并克服,从而保证检测结果的准确。为此,根据国家标准及实际操作对其进行分析、探讨。

1 硫酸钡重量法的基本原理

用盐酸分解水泥试样生成硫酸根离子,在煮沸下氯化钡中的钡离子与其反应生成硫酸钡沉淀,经过滤、灼烧后,得到纯净的硫酸钡,称取硫酸钡的质量并换算成三氧化硫的质量,最后以质量分数计算出水泥中三氧化硫的含量。

2 硫酸钡重量法的测定步骤

1) 称取约 0.5 g 水泥试样,精确至 0.000 1 g,

置于 200 mL 或 250 mL 的烧杯中,加入约 40 mL 的水,搅拌使其完全分散。

2) 在搅拌的情况下加入 10 mL 盐酸(1+1),用玻璃棒压碎块状物,然后放到电炉或其他加热器上进行加热,煮沸并保持微沸 5 min~10 min。

3) 用中速定量滤纸进行过滤,热水洗涤 10 次~12 次,将滤液及洗液一并收集于 400 mL 的烧杯中,并加水稀释至溶液约 250 mL 左右。

4) 在烧杯中放一小片定量滤纸并压在玻璃棒的底下,盖上表面皿,将溶液加热达到煮沸状态,在保持微沸状态下从烧杯口缓慢地、逐滴加入 10 mL 氯化钡溶液(100 g/L),然后再继续微沸数分钟使反应充分、形成硫酸钡沉淀。

5) 将上述溶液和沉淀连同烧杯一起放在常温下静置 12 h~24 h 或放在温热处静置 4 h 以上,并保持烧杯中溶液的体积在 200 mL 左右。

6) 用慢速定量滤纸将溶液及沉淀进行过滤,最后用胶头擦棒和烧杯中的小定量滤纸片擦洗烧杯及玻璃棒,再用热水反复洗涤,用硝酸银溶液检验无氯离子时,洗涤完毕。

7) 将过滤后的滤纸和硫酸钡沉淀一并移入已灼烧恒量的瓷坩埚中,在电炉或加热器上进行灰化。

8) 将完全灰化的沉淀连同瓷坩埚放入高温炉中进行灼烧,在 800 °C~950 °C 的温度下灼烧 30 min 以上,从高温炉中取出坩埚,稍稍冷却一会后再放入干燥器中进行冷却,待瓷坩埚和沉淀冷却至室温后进行称量。反复灼烧直至沉淀和瓷坩埚恒量,并冷却至室温后再称量。

9) 水泥中三氧化硫含量 $w(\text{SO}_3)$,按式(1)计算。

$$w(\text{SO}_3) = m_1 \times 0.343/m \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为灼烧后对硫酸钡沉淀的质量,g; m 为称

收稿日期:2019-10-03

作者简介:谢建忠,男,1964 年出生,毕业于太原工业大学(太原理工大学)高分子化工专业,现从事建筑材料质量检验检测工作。

取的水泥试样质量, g; 0.343 为硫酸钡对三氧化硫的换算系数^[1]。

3 操作中影响测定结果的因素

硫酸钡重量法的测定步骤相对简单,但在实际操作的过程中存在着许多的影响因素,从操作的具体情况以及操作过程的细节来看,影响硫酸钡重量法测定三氧化硫结果准确的因素如下。

3.1 试样的称量

目前,大多数实验室使用电子天平,要注意所用天平的水平和防震,以保证称量的准确;另外,在称量时要注意周围空气的流动,以免影响称量。

3.2 试样溶解

将试样放入烧杯中,加水分散要充分,加入盐酸(1+1)搅拌并煮沸 5 min~10 min,以保证试样全部溶解、反应完全;同时,通过煮沸可以驱尽其中的硫化氢,避免硫化物干扰测定。

3.3 试样过滤

溶液过滤是将溶液中未被酸溶解的物质过滤,在过滤时用热水进行洗涤,一是洗液的量应低于滤纸的上边 5 mm,以防止过多从滤纸外侧流入滤液影响结果;二是每次漏斗中的水滤完再进行下一次,保证洗涤效果;三是洗涤的次数为 10 次~12 次,最后调整滤液体积在 250 mL 左右,以使溶液为弱酸性。

3.4 氯化钡的加入

将滤液加热煮沸,玻璃棒下压一小片滤纸,防止溶液溅出,同时在沉淀过滤时该滤纸也可以用来擦洗烧杯和玻璃棒;在溶液微沸状态下从烧杯口缓慢逐滴加入氯化钡溶液,继续使溶液保持微沸状态数分钟使沉淀能充分形成;在稀、热溶液中继续沉淀,可使沉淀在溶液中的相对过饱和度保持较低,以利于生成晶形沉淀,同时也有利于得到纯净的沉淀。在不断搅拌的同时缓慢滴加氯化钡溶液,可使氯化钡溶液能迅速扩散,防止局部相对饱和度过大而产生大量小晶粒,影响沉淀的过滤或造成沉淀流失。

3.5 沉淀陈化

将溶液及沉淀在常温下静置 12 h~24 h 或温热处静置 4 h 以上,但应保持溶液体积在 200 mL 左右;在放置期间使硫酸钡沉淀能得到进行充分反应并集聚,使小晶粒集聚变为大晶粒,不纯净的沉淀净化为纯净的沉淀。因为在条件相同的情况下,小晶粒的溶解度要比大晶粒的大,陈化过程的目的不仅能使沉淀的晶粒变得大,而且能使最终的沉淀变得更纯净。

3.6 沉淀过滤

沉淀的过滤要采用慢速定量滤纸进行,以保证硫酸钡沉淀能全部过滤,并防止细小沉淀流失;慢速定量滤纸的质量在使用前要用标准物质进行验证,以防止因滤纸的质量不好而影响测定结果,某实验室曾发现某段时间内的测定结果偏低且超出了不同实验室误差范围很多,在查找原因时发现是慢速定量滤纸的问题,改用两层滤纸进行过滤,测定结果与标准物质结果接近,由此可见慢速定量滤纸选择和验证十分重要,符合要求方可使用;另外,单层滤纸比双层滤纸过滤的结果略低,但过滤速度要快,所以应根据标准物质的检测结果来确定。

3.7 沉淀洗涤

硫酸钡沉淀的洗涤是为清洗、去除吸附在沉淀表面的杂质和混杂、残留在沉淀当中的溶液。洗涤中使用热水进行洗涤,一是使过滤能较快进行,二是能防止形成胶体。洗涤沉淀的目的,既要使硫酸钡沉淀洗净,又不能增加硫酸钡沉淀的溶解损失,所以通常情况下采用“少量多次”和“尽量沥干”的洗涤原则,也就是采用适当少的热水,分成多次进行洗涤,且每次加水前,应使前次的洗涤水尽量流尽,这样使洗涤效率提高,减少因洗涤造成硫酸钡沉淀溶解;最后要用小滤纸及胶头棒来清扫附着在玻璃棒及烧杯上的沉淀,减少沉淀损失;为保证洗涤效果,通常洗涤 8 次~10 次并检验无氯离子为止;洗涤过程中,热水的温度应控制在 70 °C 以下,太高可能会使沉淀的溶解度加大影响测定结果;洗涤必须连续进行,一次完成,不能将沉淀放置太久^[2]。

3.8 沉淀烘干

将滤纸连同沉淀一起放入已恒量的瓷坩埚中,并将滤纸压实,放在加热器上进行烘干,使滤纸灰化。在此过程要防止滤纸着火,避免将沉淀带走;另外在灰化时不能打开通风装置,防止灰化滤纸飘逸而影响测定结果;滤纸要充分灰化,因未燃尽的碳粒在高温灼烧时,产生碳与硫酸钡沉淀之间的化学反应,使部分硫酸钡沉淀被还原成硫化钡,造成最终测定结果偏低。

3.9 沉淀灼烧

将灰化的沉淀连同瓷坩埚放入 800 °C~950 °C 的高温炉中灼烧。在此过程中,要注意高温炉炉壁灰掉入、炉膛不干净粘附在坩埚上而影响测定结果,同时要灼烧 30 min 以上,反复灼烧直至沉淀恒量。

3.10 沉淀称量

反复灼烧使沉淀恒量后,从高温炉中取出瓷坩

坩,放入干燥器中冷却,不能放在空气中冷却,避免受到环境的影响;一定要使沉淀和坩与室内温度一致再进行称量,这样才能保证称量的准确,如果温度偏高会使称量结果偏低,导致测定结果偏低。

4 结语

从上述硫酸钡重量法测定水泥的三氧化硫影响

因素中可以看出这些因素都会影响测定结果的准确性,所以在实际操作中,检测人员要严格按照要求精心操作,注意每个步骤的细节,如天平的水平、慢速定量滤纸的选定、氯化钡的加入、沉淀的陈化、过滤、洗涤、灰化、灼烧等步骤和环节,从而保证测定结果的准确,更好地指导和控制水泥生产,使水泥质量合格。(编辑:王璐)

Determination of sulfur trioxide in cement by barium sulfate gravimetric method

XIE Jianzhong

(Shanxi Construction Material Quality Inspection and Test Center, Taiyuan Shanxi 030013, China)

Abstract: Barium sulphate gravimetric method is the standard method for the determination of sulfur trioxide content in cement. In practice, there are many factors that affect the accuracy of the determination. The analysis and discussion of the details and precautions in the operation process can ensure the accuracy of the determination results.

Key words: barium sulfate; sulfur trioxide; determination method

(上接第 29 页)

Research progress on detection methods of industrially synthesized glycine

WU Nan, GONG Wenzhao, ZHANG Wei, HE Ruiyuan, LI Xin, HAN Meng, YANG Renjun, YUAN Qihua, LI Weibin

(Chemical Research Institute of Yangquan Coal Industry (Group) Co., Ltd., Taiyuan Shanxi 030021, China)

Abstract: Determination methods for amino acids, including formol titration method, Kjeldahl method, spectrophotometer determination, the amino acid analysis direct method and liquid chromatography were reviewed. The paper aimed at providing useful reference to build a fast and effective industrial synthesis of glycine analytic methods.

Key words: glycine; analysis; determination

(上接第 40 页)

Determination of potassium and sodium in carbon black oil by ICP-OES

DUAN Yiping

(Shanxi Industrial Standardization Research Institute, Taiyuan Shanxi 030032, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of K and Na in carbon black raw oil by ICP-OES was established. By optimizing the experimental conditions, the method showed a good linear relationship in the range of $0 \mu\text{g} / \text{mL} \sim 5 \mu\text{g} / \text{mL}$, and the correlation coefficients were all greater than 0.999. The recoveries of the two elements are $97.0\% \sim 102\%$ and RSD is $0.8 \sim 2.5$. The method can meet the requirements of quantitative determination of K and Na in raw oil.

Key words: feedstock for carbon black production; ICP-OES method; potassium; sodium content