

前 言

本标准依据我国现行的一系列碳酸钙标准制定。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(CSBTS/TC63/SC1)归口。

本标准起草单位：天津化工研究设计院、四川都江堰钙品股份有限公司、浙江菱化集团有限公司、常州碳酸钙厂、山西兰花华明纳米材料有限公司、内蒙古蒙西高新材料股份公司。

本标准主要起草人：姚锦娟、王良金、凌金湖、谈柳玉、李万虎、佟福林。

本标准为首次制定。

碳酸钙分析方法

1 范围

本标准规定了碳酸钙中各种元素、离子及相关物理性能的分析方法。

本标准适用于各种碳酸钙产品。

分子式:CaCO₃

相对分子质量:100.09(按1999年国际相对原子质量)

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/T 2922—1982 化学试剂 色谱载体比表面积测定方法

GB/T 3049—1986 化工产品中铁含量测定的通用方法 邻菲罗啉分光光度法(neq ISO 6685:1982)

GB/T 4472—1984 化工产品密度、相对密度测定通则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

HG/T 3696.1 无机化工产品化学分析用标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品化学分析用杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品化学分析用试剂及制品的制备

3 分析方法

3.1 安全提示

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

3.2 一般规定

本标准所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和GB/T 6682—1992中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、试剂及制品,在没有注明其他要求时,均按HG/T 3696之规定制备。

3.3 鉴别试验

3.3.1 碳酸根离子的鉴别

取试样少许,加盐酸溶液(1+2)后即产生二氧化碳气体,通入3 g/L氢氧化钙溶液中,即产生白色沉淀。

3.3.2 钙离子的鉴别

3.3.2.1 取上述试液,加酚酞指示液,用(1+3)氨水调至中性,加入35 g/L草酸铵溶液,即产生白色沉淀。此沉淀能在盐酸溶液中溶解,而在冰乙酸中不溶解。

3.3.2.2 取铂丝,用盐酸润湿后在无色火焰中燃烧至无色,蘸取试样再烧,火焰即呈砖红色。

3.4 钙含量的测定

3.4.1 原理

用三乙醇胺掩蔽少量的Fe³⁺、Al³⁺、Mn²⁺等离子,在pH大于12的介质中,以钙试剂羧酸钠盐指示剂为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定Ca²⁺,过量的乙二胺四乙酸二钠夺取与指示剂络

合的 Ca^{2+} ，游离出指示剂，根据颜色变化判断反应的终点。

3.4.2 试剂

- 3.4.2.1 盐酸溶液:1+1;
- 3.4.2.2 氢氧化钠溶液:100 g/L;
- 3.4.2.3 三乙醇胺溶液:1+3;
- 3.4.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})$ 约为 0.02 mol/L;
- 3.4.2.5 钙试剂羧酸钠盐指示剂。

3.4.3 分析步骤

3.4.3.1 试验溶液 A 的制备

称取 0.6 g 预先在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重的试样，精确至 0.000 2 g，置于 250 mL 烧杯中，加少许水润湿(活性碳酸钙产品加少许乙醇润湿)。盖上表面皿，滴加盐酸溶液至试料全部溶解，用中速滤纸过滤并洗涤，滤液和洗液一并收集于 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液为试验溶液 A，用于钙含量、镁含量的测定。

3.4.3.2 测定

用移液管移取 25 mL 试验溶液 A，置于 250 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 三乙醇胺溶液、25 mL 水和少量钙试剂羧酸钠盐指示剂，用氢氧化钠溶液调成酒红色，并过量 0.5 mL，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至纯蓝色为终点。同时做空白试验。

3.4.4 结果计算

钙含量以碳酸钙(CaCO_3)的质量分数 w_1 计，数值以 % 表示，按下列公式(1)计算：

$$w_1 = \frac{c(V - V_0)M_1}{m \times 10^3 \times 25/250} \times 100 = \frac{c(V - V_0)M_1}{m} \dots\dots\dots(1)$$

钙含量以氧化钙(CaO)的质量分数 w_2 计，数值以 % 表示，按下列公式(2)计算：

$$w_2 = \frac{c(V - V_0)M_2}{m \times 10^3 \times 25/250} \times 100 = \frac{c(V - V_0)M_2}{m} \dots\dots\dots(2)$$

钙含量以钙(Ca)的质量分数 w_3 计，数值以 % 表示，按下列公式(3)计算：

$$w_3 = \frac{c(V - V_0)M_3}{m \times 10^3 \times 25/250} \times 100 = \frac{c(V - V_0)M_3}{m} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

V ——滴定试验溶液所消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(3.4.2.4)的体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_0 ——滴定空白溶液所消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(3.4.2.4)的体积的数值，单位为毫升(mL)；

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

m ——试料的质量的数值，单位为克(g)；

M_1 ——碳酸钙的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)($M_1 = 100.1$)；

M_2 ——氧化钙的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)($M_2 = 56.08$)；

M_3 ——钙的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)($M_3 = 40.08$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值：以碳酸钙、氧化钙计不大于 0.2%，以钙计不大于 0.1%。

3.5 镁含量的测定

3.5.1 方法提要

用三乙醇胺掩蔽少量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 等离子，在 pH 为 10 的介质中，以铬黑 T 为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定钙镁含量，根据颜色变化判断反应的终点。从中减去钙含量，计算出镁含量。

3.5.2 试剂

3.5.2.1 三乙醇胺溶液:1+3;

3.5.2.2 氨-氯化铵缓冲溶液(甲):pH=10;

3.5.2.3 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液:同 3.4.2.4;

3.5.2.4 铬黑 T 指示剂。

3.5.3 分析步骤

用移液管移取 25 mL 试验溶液 A,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 5 mL 三乙醇胺溶液、10 mL 缓冲溶液、25 mL 水和少量铬黑 T 指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至纯蓝色为终点。

3.5.4 结果计算

镁含量以氧化镁(MgO)的质量分数 w_4 计,数值以%表示,按下列公式(4)计算:

$$w_4 = \frac{c(V - V_1)M_1}{m \times 10^3 \times 25/250} \times 100 = \frac{c(V - V_1)M_1}{m} \quad \dots\dots\dots(4)$$

镁含量以镁(Mg)的质量分数 w_5 计,数值以%表示,按下列公式(5)计算:

$$w_5 = \frac{c(V - V_1)M_2}{m \times 10^3 \times 25/250} \times 100 = \frac{c(V - V_1)M_2}{m} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(3.4.2.4)的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——测定钙含量时所消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(3.4.2.4)的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M_1 ——氧化镁的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1 = 40.30$);

M_2 ——镁的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_2 = 24.31$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.1%。

3.6 碱金属及镁含量的测定

3.6.1 方法提要

加酸溶解试样,用草酸铵沉淀出钙离子后重量法测定碱金属和镁含量。

3.6.2 试剂

3.6.2.1 硫酸;

3.6.2.2 盐酸溶液:1+9;

3.6.2.3 氨水溶液:1+1;

3.6.2.4 草酸铵溶液:40 g/L。

3.6.3 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 烧杯中,加水润湿(活性碳酸钙产品加少许乙醇润湿)后缓慢加入 30 mL 盐酸溶液溶解试料,煮沸并除去二氧化碳,冷却后加氨水中和,加入 60 mL 草酸铵溶液,于水浴上加热 1 h,冷却后转移至 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。用慢速滤纸干过滤,弃去初滤液约 20 mL。

用移液管移取 50 mL 滤液,置于已于(450~550)℃下灼烧至恒重的瓷坩埚中,加入 0.5 mL 硫酸,蒸发至干,于(450~550)℃下灼烧至恒重。

3.6.4 结果计算

碱金属及镁含量以质量分数 w_6 计,数值以%表示,按下列公式(6)计算:

$$w_6 = \frac{m_2 - m_1}{m \times 50/100} \times 100 = \frac{200(m_2 - m_1)}{m} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

- m_1 ——空坩埚质量的数值,单位为克(g);
- m_2 ——坩埚及残渣灼烧后的质量的数值,单位为克(g);
- m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

3.7 铁含量的测定

3.7.1 方法提要

同 GB/T 3049—1986 第 2 章。

3.7.2 试剂

- 3.7.2.1 体积分数为 95%乙醇;
- 3.7.2.2 硝酸溶液:1+1。

其余同 GB/T 3049—1986 第 3 章。

3.7.3 仪器

- 3.7.3.1 分光光度计:带有厚度为 1 cm 吸收池。

3.7.4 分析步骤

3.7.4.1 试验溶液 B 的制备

称取约 20 g 试样,精确至 0.01 g,置于高型烧杯中,加入 10 mL 水润湿(活性碳酸钙要先加入 20 mL 乙醇润湿)。盖上表面皿,缓缓加入 65 mL 硝酸溶液(3.7.2.2),加热至沸,用中速定量滤纸过滤,洗涤,滤液和洗液一并收集于 250 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 B,用于铁含量、锰含量和铜含量的测定。

3.7.4.2 空白试验溶液的制备

量取 1 mL 硝酸溶液(3.7.2.2),置于烧杯中,加入 10 mL 水,备用。

3.7.4.3 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—1986 第 5.3 条规定,选择厚度为 1 cm 的吸收池及其对应的铁标准溶液用量,绘制工作曲线。

3.7.4.4 测定

用移液管移取 25 mL 试验溶液 B,置于 250 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。用移液管移取 25 mL,置于 100 mL 烧杯中,和空白试验溶液同时按照 GB/T 3049—1986 中 5.4 的规定,从“必要时,加水至 60 mL……”开始进行操作。

选用 1 cm 吸收池,按 GB/T 3049—1986 的 5.4 规定测量吸光度。

用试验溶液的吸光度减去空白试验溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铁的质量。

3.7.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_7 计,数值以%表示,按下列公式(7)计算:

$$w_7 = \frac{m_1}{m \times (25/250) \times (25/250) \times 1\,000} \times 100 = \frac{10m_1}{m} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

- m_1 ——从工作曲线上查出的铁的质量的数值,单位为毫克(mg);
- m ——试验溶液 B 中含试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.01%。

3.8 铁铝氧化物含量测定

3.8.1 方法提要

用盐酸和硝酸分解试样,将铁铝氧化物充分溶解于酸性溶液中,用氨水调节溶液至微碱性,使铁铝氧化物水解沉淀出,采用重量法测定。

3.8.2 试剂

3.8.2.1 盐酸;

3.8.2.2 硝酸;

3.8.2.3 盐酸溶液:1+1;

3.8.2.4 氨水溶液:1+1;

3.8.2.5 氯化铵溶液:20 g/L;

3.8.2.6 甲基红指示液:1 g/L。

3.8.3 仪器

3.8.3.1 高温炉:能控制温度 1 000℃。

3.8.4 分析步骤

称取约 3 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 400 mL 烧杯中,加少量水润湿(活性碳酸钙产品加少许乙醇润湿)。小心地加入 30 mL 盐酸溶液,再加入 1 mL 硝酸,蒸发近干并在(100~110)℃下烘 1 h。用 100 mL 水和 10 mL 盐酸溶解残渣,煮沸后用中速定性滤纸过滤,用热水充分洗涤,弃去滤渣。

向滤液中加入 2 滴甲基红指示液,用氨水溶液中和并过量 5 滴,加热煮沸 1 min,如必要可补加氨水溶液使溶液保持微碱性,用中速定量滤纸过滤,用热的氯化铵溶液洗涤。将滤纸连同沉淀置于已于 1 000℃恒重的瓷坩埚中,低温灰化后置于 1 000℃下灼烧 30 min。冷却,称重。

3.8.5 结果计算

铁铝氧化物含量以质量分数 w_8 计,数值以%表示,按下列公式(8)计算:

$$w_8 = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

m_1 ——残渣的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.02%。

3.9 锰含量的测定

3.9.1 方法提要

在磷酸存在下的强酸性介质中,高碘酸钾在加热煮沸时将二价锰离子氧化成紫红色的高锰酸根离子,用分光光度计测量其吸光度。

3.9.2 试剂

3.9.2.1 高碘酸钾;

3.9.2.2 硝酸溶液:1+1;

3.9.2.3 硝酸溶液:1+6;

3.9.2.4 磷酸溶液:1+1;

3.9.2.5 氨水溶液:2+3;

3.9.2.6 锰标准溶液:1 mL 溶液含锰(Mn)0.01 mg;

用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.2 配制的锰标准溶液,置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。稀释液现用现配。

3.9.3 仪器、设备

3.9.3.1 分光光度计:带有厚度为 3 cm 的吸收池。

3.9.4 分析步骤

3.9.4.1 工作曲线绘制

用移液管移取:0.00 mL、1.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 和 25.00 mL 锰标准溶液,分别置于 250 mL 烧杯中,各加入 40 mL 水、1.5 mL 硝酸溶液(3.9.2.3)、10 mL 磷酸溶液和0.3 g 高碘酸钾,盖上表面皿,加热至沸,煮沸 3 min,冷却后全部移入 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。

在 525 nm 波长下,用 3 cm 吸收池,以水为参比,将分光光度计的吸光度调整为零,测量其吸光度。

以锰含量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

3.9.4.2 空白试验溶液的制备

量取 6 mL 硝酸溶液(3.9.2.2),置于烧杯中,用氨水溶液调节 pH 值为 7(用 pH 试纸检验),再加入 1.5 mL 硝酸溶液(3.9.2.3)。

3.9.4.3 测定

用移液管移取 25 mL 试验溶液 B,置于 250 mL 烧杯中,和空白试验溶液同时,按照 3.7.4.1 规定进行操作,自“加入 10 mL 磷酸溶液”开始,直到“测量其吸光度”止。

用试验溶液的吸光度减去空白试验溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的锰的质量。

3.9.5 结果计算

锰含量以锰(Mn)质量分数 w_9 计,数值以%表示,按下列公式(9)计算:

$$w_9 = \frac{m_1}{m \times 10^3 \times 25/250} \times 100 = \frac{m_1}{m} \dots\dots\dots(9)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的锰的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试验溶液 B 中试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.001%。

3.10 铜含量的测定

3.10.1 方法提要

用抗坏血酸将二价铜还原为一价铜,一价铜和 α, α' -联喹啉生成紫红色络合物,用戊醇萃取,以分光光度计测量其吸光度。

3.10.2 试剂

3.10.2.1 无水硫酸钠;

3.10.2.2 戊醇;

3.10.2.3 酒石酸(+)溶液:500 g/L;

3.10.2.4 抗坏血酸溶液:100 g/L;

3.10.2.5 氢氧化钠溶液:200 g/L;

3.10.2.6 α, α' -联喹啉戊醇溶液:0.5 g/L;

将 0.25 g α, α' -联喹啉溶解于戊醇中,并用戊醇稀释至 500 mL。

3.10.2.7 铜标准溶液:1 mL 溶液含铜(Cu)0.01 mg;

用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铜标准溶液,置于 500 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。稀溶液现用现配。

3.10.3 仪器

3.10.3.1 分液漏斗:250 mL;

3.10.3.2 分光光度计:带有 3 cm 吸收池。

3.10.4 分析步骤

3.10.4.1 工作曲线的绘制

取 6 个分液漏斗,分别加入 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 和 10.00 mL 铜标准

溶液,各加入约 150 mL 水,用氢氧化钠溶液调节 pH 约 3(用 pH 试纸检验)。加入 5 mL 酒石酸溶液和 5 mL 抗坏血酸溶液,再用氢氧化钠溶液调节 pH 约为 6(用 pH 试纸检验),充分摇动 5 min,加入 10 mL α, α' -联喹啉溶液和 20 mL 戊醇,再充分摇动 2 min,静置分层,将水相放到另一分液漏斗中并加入 2 mL 抗坏血酸溶液,2 mL α, α' -联喹啉溶液和 20 mL 戊醇,充分摇动 2 min,静置,分层,弃去水相,将两次萃取的有机相收集于 100 mL 烧杯中,各加入 2 g 无水硫酸钠,充分搅拌除去微量水分,过滤,用戊醇洗涤 2 次,每次用 2 mL,洗液和滤液一并收集于 50 mL 容量瓶中,加戊醇至刻度,摇匀。

在 540 nm 波长下用 3 cm 吸收池,以水为参比将分光光度计的吸光度调整为零,测量吸光度。

从标准溶液的吸光度中减去试剂空白溶液的吸光度,以铜含量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

3.10.4.2 测定

移取 50.0 mL 试验溶液 B,置于分液漏斗中,加入约 50 mL 水,以下操作按照 3.10.4.1 所述,自“……用氢氧化钠溶液调节 pH 约 3……”开始,直到测量其吸光度。同时做空白试验。

用试验溶液的吸光度减去空白试验溶液的吸光度,从工作曲线上查出相应的铜的质量。

3.10.5 结果计算

铜含量以铜(Cu)的质量分数 w_{10} 计,数值以 % 表示,按下列公式(10)计算:

$$w_{10} = \frac{m_1}{m \times 50/250 \times 1\,000} \times 100 = \frac{0.5 m_1}{m} \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的铜的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试验溶液 B 中含试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 4%。

3.11 重金属含量的测定

3.11.1 方法提要

在微酸性介质中,重金属的离子与 S^{2-} 反应,生成褐色沉淀悬浮于溶液中成为悬浮液,和标准比色液比较。

3.11.2 试剂

3.11.2.1 抗坏血酸;

3.11.2.2 盐酸溶液:1+1;

3.11.2.3 冰乙酸溶液:1+16;

3.11.2.4 氨水溶液:1+1;

3.11.2.5 饱和硫化氢溶液:现用现配;

3.11.2.6 铅标准溶液:1 mL 溶液含铅(Pb)0.01 mg;

按 HG/T 3696.2 配制后准确稀释 100 倍。

3.11.2.7 酚酞指示液:10 g/L 乙醇溶液。

3.11.3 仪器

3.11.3.1 比色管:50 mL。

3.11.4 分析步骤

称取(1.00±0.01) g 试样,置于烧杯中,用少量水润湿,盖上表面皿,缓缓加入盐酸溶液至试样全部溶解,加热至沸,冷却(必要时过滤),全部移入比色管中,加 20 mL 水和 1 滴酚酞指示液,用氨水溶液中和至微红色,加 0.5 mL 冰乙酸溶液和 0.5 g 抗坏血酸,加入 10 mL 饱和硫化氢溶液,摇匀。在暗处放置 10 min,其颜色不得深于标准。

标准是用移液管移取与标准值相对应的铅标准溶液,除不加试样外,与试样同时同样处理。

3.12 砷含量的测定

3.12.1 方法提要

试样经处理后,用碘化钾、氯化亚锡将高价砷还原为三价砷,然后由与金属锌和酸反应生成的新生态氢作用生成砷化氢,砷化氢与溴化汞试纸反应形成砷斑,与标准砷斑进行比较,确定试样中的砷含量。

3.12.2 试剂和材料

3.12.2.1 无砷锌粒;

3.12.2.2 盐酸溶液:1+1;

3.12.2.3 碘化钾溶液:150 g/L;

3.12.2.4 氯化亚锡溶液:400 g/L;

3.12.2.5 砷标准溶液:1 mL 溶液含砷(As)0.001 mg;

按 HG/T 3696.2 配制后准确稀释 1 000 倍。

3.12.2.6 乙酸铅棉花;

3.12.2.7 溴化汞试纸。

3.12.3 仪器

3.12.3.1 定砷器。

3.12.4 分析步骤

称取(1.00±0.01) g 试样,置于测砷瓶中,加 30 mL 水溶解。加 10 mL 盐酸溶液,摇匀。加 2 mL 碘化钾溶液,1 mL 氯化亚锡溶液,摇匀,放置 15 min。加 3 g 无砷锌粒,立即将装置装好,置于(25~40)°C 暗处放置(1~1.5) h。溴化汞试纸所呈棕黄色不得深于标准。

标准是用移液管移取与标准指标值相对应的砷标准溶液,除不加试样外,与试样同时同样处理。

3.13 钡含量的测定

3.13.1 方法提要

在 pH5~6 的试液中,加入铬酸钾,生成铬酸钡沉淀,与标准比较。

3.13.2 试剂

3.13.2.1 无水乙酸钠;

3.13.2.2 盐酸溶液:1+4;

3.13.2.3 冰乙酸溶液:1+5;

3.13.2.4 铬酸钾溶液:100 g/L;

3.13.2.5 氨水溶液:1+1;

3.13.2.6 钡标准溶液:1 mL 溶液含钡(Ba)0.1 mg。

按 HG/T 3696.2 配制后准确稀释 10 倍。

3.13.3 仪器

3.13.3.1 比色管:50 mL。

3.13.4 分析步骤

称取(1.00±0.01) g 试样,置于烧杯中,加 10 mL 水,盖上表面皿,缓缓加入 10 mL 盐酸溶液,使其全部溶解,加热煮沸 1 min,滴加氨水溶液至 pH 约为 8(用 pH 试纸试验),再加热至沸,冷却,用慢速滤纸过滤于比色管中,用少量水洗涤,加 2 g 无水乙酸钠,1 mL 乙酸溶液,1 mL 铬酸钾溶液,加水至刻度,放置 15 min 进行比浊,试样所呈浊度不得深于标准比浊溶液。

标准比浊溶液是移取与标准指标值相对应的钡标准溶液,加 3 mL 盐酸溶液,以下操作与试样同时同样处理。

3.14 105°C 下挥发物含量的测定

3.14.1 分析步骤

称取约 2 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于已于(105±5)°C 下恒重的称量瓶中,移入恒温干燥箱内,

在(105±5)℃下干燥至恒重。

3.14.2 结果计算

105℃下挥发物含量以质量分数 w_{11} 计,数值以%表示,按下列公式(11)计算:

$$w_{11} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

m_1 ——干燥前称量瓶和试料的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——干燥后称量瓶和试料的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于0.04%。

3.15 灼烧减量的测定

3.15.1 仪器

3.15.1.1 高温炉:能控制温度在(875±25)℃。

3.15.2 分析步骤

称取约0.5 g试样,精确至0.000 2 g,置于预先于(875±25)℃下灼烧至恒重的瓷坩埚中,于(875±25)℃下灼烧至恒重。

3.15.3 结果计算

灼烧减量以质量分数 w_{12} 计,数值以%表示,按下列公式(12)计算:

$$w_{12} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

m_1 ——灼烧前坩埚和试料的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——灼烧后坩埚和试料的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于0.1%。

3.16 盐酸不溶物含量的测定

3.16.1 方法提要

用盐酸溶解试样,过滤酸不溶物,灼烧,称量。

3.16.2 试剂

3.16.2.1 体积分数为95%乙醇;

3.16.2.2 盐酸溶液:1+1;

3.16.2.3 硝酸银溶液:10 g/L。

3.16.3 仪器

3.16.3.1 高温炉:能控制温度在(875±25)℃。

3.16.4 分析步骤

称取约2 g试样,精确至0.000 2 g,置于烧杯中,加少量水润湿,活性碳酸钙样品要先加入4 mL乙醇润湿。滴加10 mL盐酸溶液,加热至沸,趁热用中速定量滤纸过滤,用热水洗涤至滤液中无氯离子(用硝酸银溶液检验)。将滤纸连同不溶物一并移入已于(875±25)℃下恒重的瓷坩埚内,低温灰化后移入高温炉内,在(875±25)℃下灼烧至恒重。

3.16.5 结果计算

盐酸不溶物含量以质量分数 w_{13} 计,数值以%表示,按下列公式(13)计算:

$$w_{13} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

m_1 ——灼烧后瓷坩埚和不溶物的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——瓷坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于0.03%。

3.17 水溶物的测定

3.17.1 分析步骤

称取约50 g试样,精确至0.1 g。置于500 mL容量瓶中,加入不含二氧化碳水至刻度,摇动15 min。干过滤,弃去20 mL前滤液,移取100 mL滤液置于已于(105±2)°C下恒重过的(精确至0.001 g)蒸发皿中,在水浴上蒸干,将蒸发皿置于烘箱中,于(105±2)°C下干燥至恒重,称量,精确至0.001 g。

3.17.2 结果计算

水溶物含量以质量分数 w_{14} 计,数值以%表示,按下列公式(14)计算:

$$w_{14} = \frac{m_1}{m \times 100/500} \times 100 = \frac{500 m_1}{m} \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

m_1 ——水溶物的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于0.02%。

3.18 游离碱含量的测定

3.18.1 试剂

3.18.1.1 不含二氧化碳的水;

3.18.1.2 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})$ 约0.02 mol/L;

按HG/T 3696.1配制和标定 $c(\text{HCl})$ 约0.1 mol/L后,用移液管准确移取50 mL该标准滴定溶液,置于250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.18.1.3 酚酞指示液:10 g/L乙醇溶液。

3.18.2 分析步骤

称取10 g试样,称准至0.01 g,置于250 mL烧杯中,加150 mL不含二氧化碳水(活性碳酸钙产品加少许乙醇润湿),煮沸5 min,冷却至室温,全部移入250 mL容量瓶中,用不含二氧化碳水稀释至刻度,摇匀。用慢速滤纸干过滤,弃去初滤液约20 mL。准确移取100 mL滤液,置于锥形瓶中,加1滴酚酞指示剂,用盐酸标准滴定溶液滴定至红色褪去。

3.18.3 结果计算

游离碱以氧化钙(CaO)的质量分数 w_{15} 计,数值以%表示,按下列公式(15)计算:

$$w_{15} = \frac{cVM/2}{m \times 10^3 \times 100/250} \times 100 = \frac{0.125cVM}{m} \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

V ——滴定所消耗盐酸标准滴定溶液(3.18.1.2)的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——氧化钙的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=56.08$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于0.02%。

3.19 pH值的测定

3.19.1 试剂

3.19.1.1 不含二氧化碳的水;

3.19.1.2 体积分数为 95%乙醇:中性溶液;

以酚酞作指示剂,用氢氧化钠溶液调成浅粉色。

3.19.2 仪器

3.19.2.1 酸度计:测量范围为 0~14pH,最小分度值为 0.02 pH;

3.19.2.2 参比电极:甘汞电极,内充氯化钾饱和溶液;

3.19.2.3 测量电极:玻璃电极。

3.19.3 分析步骤

将参比电极和测量电极与酸度计连接好,预热,调零,定位。

称取(10.00±0.01) g 试样,置于 150 mL 烧杯中,活性碳酸钙样品要加入 5 mL 乙醇润湿。加入 100 mL 不含二氧化碳水,充分搅拌,静置 10 min,用酸度计测量悬浮液的 pH 值。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.3 pH。

3.20 活化度的测定

3.20.1 方法提要

利用碳酸钙表面处理后疏水性之特征测定碳酸钙表面覆盖程度。

3.20.2 仪器

3.20.2.1 梨形分液漏斗:250 mL;

3.20.2.2 玻璃砂坩埚:孔径 5 μm~15 μm。

3.20.3 分析步骤

称取约 5 g 试样,精确至 0.01 g。置于 250 mL 分液漏斗中,加 200 mL 水,以 120 次/min 的速度往返振摇 1 min。轻放于漏斗架上。静置(20~30)min,待明显分层后一次性将下沉碳酸钙放入预先于(105±5)℃下恒重的(精确至 0.001 g)玻璃砂坩埚中,抽滤除去水,置于恒温干燥箱中,于(105±5)℃下干燥至恒重,精确至 0.001 g。

3.20.4 结果计算

活化度以质量分数 w_{16} 计,数值以%表示,按下列公式(16)计算:

$$w_{16} = \left[1 - \frac{m_2 - m_1}{m} \right] \times 100 \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

m_2 ——干燥后坩埚和未覆盖碳酸钙的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 2%。

3.21 吸油量的测定

3.21.1 试剂

3.21.1.1 邻苯二甲酸二辛脂(DOP)。

3.21.2 仪器

3.21.2.1 调刀:长 178 mm,宽(7~8) mm;

3.21.2.2 玻璃板或釉面瓷板:(20×20) cm;

3.21.2.3 滴瓶:60 mL。

3.21.3 分析步骤

称取约 5 g 试样,精确至 0.01 g,置于玻璃板或釉面瓷板上,用已知质量的盛有邻苯二甲酸二辛脂(DOP)的滴瓶滴加 DOP,在滴加时用调刀不断进行翻动研磨,起初试样呈分散状,后逐渐成团直至全部被 DOP 所润湿,并形成一整团即为终点。称取滴瓶质量,精确至 0.01 g。整个测定要求在 90 min 内完成。

3.21.4 结果计算

吸油量以 w_{17} 计,数值为每 100 g 活性碳酸钙所吸收 DOP 的质量(g)表示,按下列公式(17)计算:

$$w_{17} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(17)$$

式中:

m_1 ——滴加 DOP 之前滴瓶和 DOP 的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——滴加 DOP 之后滴瓶和 DOP 的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 1.0 g/100 g。

3.22 筛余物的测定

3.22.1 仪器

3.22.1.1 试验筛:R40/3 系列,型号协商;

3.22.1.2 毛刷:1 号羊毛画笔。

3.22.2 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g,一次或数次移入试验筛内,用毛刷在筛网上轻轻刷试料,使其通过筛网,直至筛下所垫黑纸没有试料痕迹。将筛余物移至已知质量的表面皿或硫酸纸中称量(精确至 0.000 2 g)。

或称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g,一次或数次移入试验筛内,用水润湿后(活性碳酸钙产品加少许乙醇润湿)一边振摇筛子,一边用自来水轻轻地冲洗至试样不再通过时,用毛刷在筛网上轻轻刷之,用水冲洗毛刷和筛子,直到冲洗水中不含试样为止,再用 95%乙醇冲洗试验筛,将筛子连同筛余物一并移入恒温干燥箱内,在(105±5)℃下干燥后,将筛余物移至已知质量的表面皿或硫酸纸中称量(精确至 0.000 2 g)。

3.22.3 结果计算

筛余物以质量分数 w_{18} 计,数值以%表示,按下列公式(18)计算:

$$w_{18} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中:

m_1 ——筛余物的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于协商结果。

3.23 沉降体积的测定

3.23.1 仪器

3.23.1.1 带磨口塞的刻度量筒:100 mL。

3.23.2 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g,置于盛有 30 mL 水的带磨口塞的刻度量筒中,加水至刻度,上下振摇 3 min[(100~110)次/min],在室温下静置 3 h,记录沉降物所占的体积(mL)。

3.23.3 结果计算

沉降体积以 p 计,数值以每克沉降物所占体积表示,按下列公式(19)计算:

$$p = \frac{V}{m} \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

V ——沉降物所占体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.1 mL/g。

3.24 白度的测定

3.24.1 仪器

3.24.1.1 光谱测色仪

应满足下列规定：

- 波长范围一般为(380~780) nm,不能小于(400~700) nm;
- 波长半宽度:光谱光度计出射狭缝发出的波长半宽度应在 10 nm 以内;
- 测光精度应在测光范围内满刻度的 0.5%以内;
- 标称波长与实际仪器波长的偏离不超过 0.5 nm。

3.24.1.2 简易型光谱测色仪

应满足下列规定：

- 波长范围为(400~700) nm;
- 波长半宽度:光谱光度计出射狭缝发出的波长半宽度应在 20 nm 以内;
- 测光精度应在测光范围内满刻度的 0.5%以内;
- 标称波长与实际仪器波长的偏离不超过 0.5 nm。

3.24.1.3 光电积分类测色仪

应满足下列规定：

- 全系统的光谱灵敏度满足标准色度系统色匹配函数,并能直接测量物体的三刺激值和色品坐标;
- 准确度应满足 $\Delta Y_{10} \leq 1.5, \Delta x_{10} \leq 0.015, \Delta y_{10} \leq 0.015$;
- 重复性应满足 $\sigma_u(Y_{10}) \leq 0.3$;
- 同型号仪器 Y_{10} 值的台间差不大于 1。

3.24.1.4 粉体压样器。

3.24.2 分析步骤

3.24.2.1 制样

取一定量的试样放入压样器中,压制成表面平整、无纹理、无癖点、无污点的试样板。每批产品需压制 3 件试样板。

3.24.2.2 仪器的调校

用传递标准白板标定工作标准白板,按仪器使用说明预热稳定仪器,调零,用工作标准白板调校仪器。

3.24.2.3 测量

分别将三块试样板置于测量孔上测量每块试样板的三刺激值。取三块试样板测量结果的平均值。

3.24.3 结果计算

3.24.3.1 试样的色品坐标的计算

$$\begin{aligned}x_{10} &= X_{10}/(X_{10} + Y_{10} + Z_{10}) \\y_{10} &= Y_{10}/(X_{10} + Y_{10} + Z_{10}) \\z_{10} &= 1 - x_{10} - y_{10} = Z_{10}/(X_{10} + Y_{10} + Z_{10})\end{aligned}$$

式中：

X_{10} 、 Y_{10} 、 Z_{10} ——分别为 10° 视场的三刺激值；

x_{10} 、 y_{10} 、 z_{10} ——试样的色品坐标。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.5 度。

3.24.3.2 白度的计算

白度以 W 计,数值以度表示,按下列公式(20)计算：

$$W = Y_{10} + 400x_{10} - 1\,000y_{10} + 205.5 \dots\dots\dots(20)$$

3.25 密度的测定

用 50 mL 比重瓶,称取约 10 g 试样(精确至 0.000 2 g),以乙醇作测定介质,按 GB/T 4472—1984 中 2.2.2 规定测定。

3.26 比面积的测定

称取约 3 g 试样,精确至 0.01 g,按 GB/T 2922—1982 规定的方法测定。

3.27 平均粒径的测定

取碳酸钙试样,以乙醇作溶剂,经超声波振荡仪分散 3 min 后,取(1~2)滴于制样薄膜,置于电子显微镜的样品台上,在约 10 万放大倍数下,用照相机摄下电子显微镜图。

在照片上,沿一定方向用纳米标尺量取不少于 20 个分散微粒的短径(垂直于颗粒最长方向)。

平均粒径以 D 计,数值以纳米(nm)表示,按下列公式(21)计算:

$$D = \frac{\sum d}{nN} \dots\dots\dots(21)$$

式中:

$\sum d$ ——微粒标尺直径之和的数值,单位为纳米(nm);

N ——电子显微镜的放大倍数;

n ——量取微粒的个数。