

石灰、道路用粉煤灰

第一节 石灰

1.1 建筑石灰

一、概念

石灰的用途非常广泛，在建筑工程和建筑材料工业中，它是应用最广泛的原材料之一，主要用于粉刷和砌筑砂浆中。

石灰是一种气硬性胶凝材料，它是将以碳酸钙为主要成分的原料，经过适当的煅烧，尽可能分解和排出二氧化碳后得到的成品。制造石灰的原料主要有：石灰石、大理石、白垩以及电石渣等。上述原料经适宜温度煅烧后的产品称为生石灰。以生石灰为原料，经研磨所制得的石灰粉称为生石灰粉。以生石灰为原料，经水化和加工所制得的石灰粉称为消石灰粉（或熟石灰）。

二、检测依据

1、标准名称及代号

《建筑生石灰》JC/T479—2013

《建筑消石灰粉》JC/T481—2013

《建筑石灰试验方法 物理试验方法》JC/T478.1—2013

《建筑石灰试验方法 化学分析方法》JC/T478.2—2013

2、技术指标

(1) 建筑生石灰分类，表 4-1

表 4-1 建筑生石灰的分类

类别	名称	代号
钙质石灰	钙质石灰 90	CL90
	钙质石灰 85	CL85
	钙质石灰 75	CL75
镁质石灰	镁质石灰 85	ML85
	镁质石灰 80	ML80

注：CL-钙质石灰，ML-镁质石灰；如 CL90 为钙质石灰（CaO+MgO）含量%，不小于 90%。

(2) 建筑生石灰化学成分应符合表 4-2

表 4-2 建筑生石灰化学成分要求

名称	(CaO+MgO) %	MgO, %	CO ₂ , %	SO ₃ , %
CL 90-Q CL 90-QP	≥90	≤5	≤4	≤2
CL 85-Q CL 85-QP	≥85	≤5	≤7	≤2
CL 75-Q CL 75-QP	≥75	≤5	≤12	≤2
ML 85-Q ML 85-QP	≥85	>5	≤7	≤2
ML 80-Q ML 80-QP	≥80	>5	≤7	≤2

注：①生石灰块在代号后加 Q，生石灰粉在代号后加 QP；

②按照 JC/T478.2 进行化学分析。

(3) 建筑生石灰的物理性质应符合表 4-3

表 4-3 建筑生石灰的物理性质要求

名称	产浆量 dm ³ /10kg	细度	
		0.2mm 筛余量%	90μm 筛余量%
CL 90-Q CL 90-QP	≥26 -	- ≤2	- ≤7
CL 85-Q CL 85-QP	≥26 -	- ≤2	- ≤7
CL 75-Q CL 75-QP	≥26 -	- ≤2	- ≤7
ML 85-Q ML 85-QP	- -	- ≤2	- ≤7
ML 80-Q ML 80-QP	- -	- ≤7	- ≤12

注：其他物理特性可按照 JC/T478.1 进行测试。

(4) 建筑消石灰分类应符合表 4-4

4-4 建筑消石灰分类要求

类别	名称	代号
钙质消石灰	钙质消石灰 90	HCL90
	钙质消石灰 85	HCL85
	钙质消石灰 75	HCL75
镁质消石灰	镁质消石灰 85	HML85
	镁质消石灰 80	HML80

注：HCL-钙质消石灰，HML-镁质消石灰。

(5) 建筑消石灰的化学成分应符合表 4-5

表 4-5 建筑消石灰的化学成分要求

名称	(CaO+MgO) %	MgO, %	SO ₃ , %
HCL 90	≥90		
HCL 85	≥85	≤5	≤2
HCL 75	≥75		
HML 85	≥85	>5	≤2
HML 80	≥80		

注：①表中数值以试样扣除游离水和化学结合水后的干基为基准；②按照 JC/T478.2 进行化学分析。

(6) 建筑消石灰的物理性质应符合表 4-6

表 4-6 建筑消石灰的物理性质要求

名称	游离水%	细度		安定性
		0.2mm 筛余量%	90μm 筛余量%	
HCL 90	≤2	≤2	≤7	合格
HCL 85				
HCL 75				
HML 85				
HML 80				

注：其他物理特性可按照 JC/T478.1 进行测试。

三、建筑石灰的检测方法

(一) 物理性能检测:

建筑石灰的物理性能检测依据《建筑石灰试验方法 物理试验方法》JC/T478.1—2013, 常规检测包括以下几个方面:

1、细度的检测

通过测定生石灰粉(消石灰粉)的筛余量, 评定生石灰(消石灰粉)粉的细度。

(1) 仪器设备:

试验筛: 符合 GB/T6003.1—2012 规定, R20 主系列 90 μ m (0.900mm)、0.2 mm 各一套; 天平: 称量为 200g, 分度值 0.1g; 羊毛刷: 4 号。

(2) 操作步骤:

称取 100g 样品 (M), 倒入 90 μ m、0.125mm 方孔套筛筛顶。手持筛子往复摇动, 不时轻轻拍打, 摇动和拍打过程应近于水平, 保持样品在整个筛子表面连续运动, 用羊毛刷轻轻地从筛上面刷, 连续筛选直至 1min 内通过量不大于 0.1 g 为止。分别称量每层筛子筛余物质量(M_1 、 M_2), 精确到 0.1g。

(3) 数据处理与结果判定:

用式 (4-1)、(4-2) 计算建筑石灰的细度, 计算结果保留小数点后两位:

$$X_1 = \frac{M_1}{M} \times 100 \quad 4-1$$

$$X_2 = \frac{M_1 + M_2}{M} \times 100 \quad 4-2$$

式中: X_1 —0.2mm 方孔筛筛余百分含量, %

X_2 —90 μ m 方孔筛、0.900mm 方孔筛, 两筛上的总筛余百分含量, %;

M_1 —0.2mm 方孔筛筛余物质量, g;

M_2 —90 μ m 方孔筛筛余物质量, g;

M —样品质量, g。

2、产浆量、未消化残渣含量检测

生石灰与足够量的水作用, 在规定时间内产生石灰浆的体积 (L/10kg)。以每升 10 千克(L/10kg)表示

(1) 仪器设备:

①生石灰消化器: 如图 1 所示, 生石灰消化器是由耐石灰腐蚀的金属制成的带盖双层容器, 两层容器壁之间的空隙由保温材料矿渣棉填充。生石灰消化器每 2mm 高度产浆量为 1L/10kg。

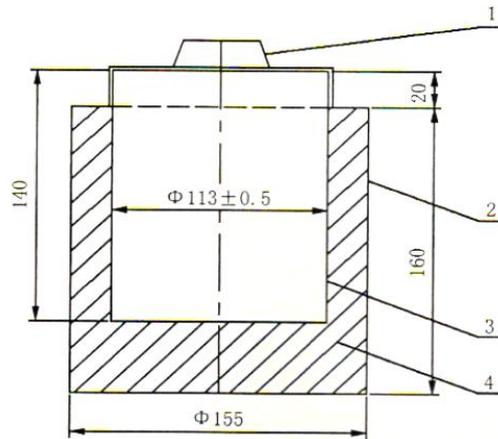


图1 带盖消化器（1—盖子；2—外筒；3—内筒；4—保温材料）

②玻璃量筒：500mL；天平：量程1000g，精确到1g；搪瓷盘，200mm×300mm；钢板尺，量程300mm，烘箱，最高温度200℃。

(2) 操作步骤：

①在消化器中加入320mL温度为20℃的水（水稍微加热一下），然后加入200g生石灰（块状石灰碾成小于5mm的粒子）（ M ）。慢慢搅拌，加适量水，继续搅拌片刻，盖上盖子，静至24h后，取下盖子，若此时消化器内，石膏顶面之上有不超过40mL的水，则说明消化过程加入的水是适量的，否则调整加水量。测定石灰膏的高度，结果取4次测定的平均值（ H ），计算产浆量（ X ）。

②提起消化器内筒，用水冲洗桶内残渣，至水流不浑浊（冲洗用清水倒入筛筒内，水总体积控制在3000ml），将渣移入搪瓷盘内，在100~105℃烘箱中烘干至恒重，冷却至室温后用5mm圆孔筛筛分、称量剩余物（ M_3 ），计算未消化残渣量（ X_3 ）

(3) 数据处理与结果判定：

①以每2mm的浆体高度识别产浆量，按公式4-3计算产浆量

$$X = \frac{H}{2} \quad 4-3$$

式中： X —产浆量，L/10kg；

H —四次测量浆体高度平均值，mm。

②按公式4-4计算未消化残渣量

$$X_3 = \frac{M_3}{M} \times 100 \quad 4-4$$

式中： X_3 —未消化残渣含量，g；

M_3 —未消化残渣质量，g；

M —样品质量，kg。

3、消石灰粉体积安定性的检测

消石灰存在未完全消化的氧化物，使用时可能会体积产生变化。用干燥箱处理样品，以是否产生溃散、暴突和裂缝等现象，来评定消石灰的安定性。

①仪器设备：

天平：称量 200g、分度值 0.2g；烘箱：最高温度 200℃；其它：量筒（250mL）、牛角勺、蒸发皿（300mL）、耐热板（外径不小于 125mm，耐热温度大于 150℃）、烘箱、试验用水。

②试验用水必须是常温清水。

③操作步骤：

称取试样 100g，倒入 300mL 蒸发皿内，加入常温清水约 120mL 左右，在 3min 内拌和成稠浆。一次性浇注于两块耐热板上，其饼块直径 50~70mm，中心高 8~10mm。成饼后在室温下放置 5min 后，然后放入 100~105℃烘箱中烘干 4h 取出。

④数据处理与结果判定：

烘干后饼块用肉眼检查无溃散、暴突、裂缝称为体积安定性合格；若出现三种现象中之一者，表示体积安定性不合格。

4、消石灰粉游离水的检测

将消石灰样品加热到 105℃，游离水逃逸，此温度下损失质量百分数为消石灰游离水。

①仪器设备：

天平：称量 200 g，分度值 0.1 mg；称量瓶：30mm×60mm；烘箱：最高温度 200℃。

②操作步骤：

称取消石灰试样 5 g (M_4)，精确到 0.0001g，移入称量瓶内，在 100±105℃烘箱中，烘干至恒重，立即放入干燥器，冷却至室温（约 25min）后称量 (M_5)。

③数据处理与结果判定：

用式 4-5 计算消石灰粉的游离水百分含量。

$$W_F = \frac{M_4 - M_5}{M_4} \times 100 \quad 4-5$$

式中： W_F —消石灰粉游离水，%；

M_4 —干燥前样品质量，g；

M_5 —干燥后样品质量，g。

(二) 化学性能检测

试样制备：化学分析用建筑生石灰和建筑消石灰的取样按照 JC/T620 石灰取样方法进行。取样和制样操作过程要尽可能快，避免吸收空气中二氧化碳和湿气，样品要储存在密闭的容器中。氢氧化钙干基试样指氢氧化钙在 600℃ 下焙烧 2h 所得样品。

一般要求：

试剂纯度：为分析纯和优级纯；试验用水：一般用蒸馏水，符合 GB/T6682 要求；

灼烧残渣恒重：若要确定灼烧残渣是否达到恒重，残渣和坩埚要在规定温度和时间下灼烧，在干燥器中冷却到室温，然后称量；再把坩埚和残渣在同样温度和时间下灼烧，至少 30min，在干燥器中冷却相同时间达到室温，在称量。反复灼烧、称量，直到两次称量质量之差不大于 0.2mg 为止，此时即可认为已达到恒重，每次灼烧时间间隔 5min。坩埚的恒重确定方法，其加热的温度，冷却的时间、温度与之相同。

计算：样品和残渣的称量精度应达到 0.0001g；对一组观测值的所有运算中，应比单个观测值多留 2 位以上有效数字，例如，测定值或读书精确至 0.1mg，运算时应增为 0.001mg。数字修约按照 GB/T8170 规定执行。

1、灼烧失量的检测

盛有已称量试样的坩埚（已称空重），灼烧至恒重，质量损失的百分数即试样的灼烧失量，计做 LOI。

①仪器设备：

分析天平：0~200g，精度 0.0001g；瓷坩埚；高温炉：温度可调，最高温度 1000℃；干燥器（内置干燥剂）；150μm 标准筛。

②操作步骤：

将通过 150μm 标准筛的样品约 1g 放入已称量的坩埚中，盖上盖子，精确称量到 0.1mg (m_1)，另外生石灰也可以直接放入 1000℃ 高温炉中，免去在 400℃ 高温炉中的预煅烧，然后升温到 1000℃ ± 20℃，保持 20min，直至恒重 (m_2)，煅烧前后的质量差，用百分数表示为灼烧失量 (LOI)。

③数据处理与结果判定：

用式 4-6 计算灼烧失量：

$$LOI(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \times 100 \quad 4-6$$

式中：LOI—灼烧失量百分含量，%；

m_1 —坩埚加样品质量，g；

m_2 —灼烧后坩埚加样品质量, g;

m_3 —试样质量, g。

2、酸不溶物的检测-盐酸法(基准法)

试样在盐酸中溶解后,经二次蒸干,使硅酸完全脱水。再用稀盐酸处理,经过滤、洗涤,分离出含二氧化硅的不溶物残渣。将两次含有残渣的滤纸合并灰化,所得残渣在高温下灼烧至灰呈白色,然后称量。

①仪器设备、试剂:

分析天平: 0~200g; 高温炉; 干燥器: 内装干燥剂; 蒸发皿; 烘箱; 慢速定量滤纸; 瓷坩埚(30mL, 带盖)、烧杯(250mL)、电炉, 水浴。

试剂: 盐酸(1+1), 盐酸(5+95): 将1(5)体积浓盐酸加入1(95)体积水中, 搅匀。

③操作步骤:

准确称取生石灰或消石灰试样 0.5g, 或者 1g 经磨细并通过 250 μ m 石灰石样品(m_5), 放入带盖的坩埚中, 置于高温炉 950 $^{\circ}$ C 以上高温中煅烧 15min 以上, 使其完全分解。然后转移到盛有 10mL 蒸馏水的蒸发皿中, 搅成浆状, 加 5~10mL 盐酸, 用文火加热, 至完全溶解。

在水浴上将溶液蒸至接近干, 将蒸发皿放入烘箱中, 烘 1h, 取出冷却。再加 20mL 盐酸(1+1), 放在水浴上 10min, 然后用慢速定量滤纸过滤, 用热的稀盐酸(5+95)洗涤。再用热的蒸馏水冲洗两遍, 保留带残渣的滤纸备用。

蒸干滤液, 加 5~10mL 盐酸溶解, 之后的步骤重复如前, 但加 20mL 盐酸(1+1)后, 放在水浴上 2min, 然后过滤洗涤。保留滤液以测定钙、镁氧化物用。两次带残渣的滤纸放入坩埚中, 无焰灰化, 再在高温炉中 1000 $^{\circ}$ C 以下灼烧 30min。在干燥器中冷却称重(m_4)。

④数据处理与结果判定:

用式 4-7 计算石灰酸不溶物百分含量, 精确到 0.01%。

$$\text{包含二氧化硅的酸不溶物}(\%) = \frac{m_4}{m_5} \times 100 \quad 4-7$$

式中: m_4 —灼烧后残渣质量, g;

m_5 —试样质量, g。

3、氧化钙、氧化镁含量测定(EDTA 滴定法)

本方法是在石灰的系统分析中，分离氧化硅及沉淀铁、铝等氢氧化物后，通过 EDTA 滴定，分别测定氧化钙和氧化镁含量。本方法也可以直接用盐酸分解，除去二氧化硅和酸不溶物后，通过 EDTA 滴定，分别测定氧化钙和氧化镁含量。

假使干扰元素大量存在，会干扰测定，这种干扰可以加络合剂或屏蔽剂，如三乙醇胺加以屏蔽。

测定氧化钙，可用氢氧化钾溶液调节试液 pH 值为 12~12.5，采用羟基萘酚蓝作指示剂，用 EDTA 滴定到蓝色终点。

测定氧化镁，则加钙镁指示剂，用氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液使试液 pH 保持在 10，滴定钙镁氧化物。从滴定消耗钙镁化物的 EDTA 溶液体积可计算氧化镁的含量。

(1) 试剂

① 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 溶液的质量浓度 $\rho_{\text{EDTA}}=4\text{g/L}$: 在水中溶解 4gEDTA, 稀释至 1L。

② 氢氧化钾 (KOH) 标准溶液的量浓度 $c_{\text{KOH}}=1\text{mol/L}$: 在 1L 蒸馏水中溶解 56gKOH。

③ 氢氧化铵-氯化铵(NH₄OH-NH₄Cl)缓冲溶液 (pH4.5): 在 300mL 蒸馏水中溶解 67.5gNH₄Cl, 加 570mLNH₄OH, 稀释到 1L。

④ 羟基萘酚蓝 (钙指示剂);

⑤ 钙标准溶液 (每毫升含有 1.00mgCaO): 称 1.785g 基准标准物质 CaCO₃ 溶解于 HCl (1+9), 用蒸馏水稀释到 1L。

⑥ 镁标准溶液 (每毫升含有 1.00mgMgO): 称 0.603g 金属镁屑溶解于 HCl 中, 用蒸馏水稀释到 1L。

⑦ 甲基红溶液 (2g/L): 用 1L95%的乙醇溶解 2g 甲基红指示剂。

⑧ 钙镁指示剂; 盐酸 (HCl) (1+1); 盐酸 (HCl) (1+9);

⑨ 三乙醇胺[N(CH₂CH₂OH)₃] (1+2); 饱和溴水。

(2) 标定

① 标准氧化钙溶液标定

用移液管吸取 10mL 标准 CaO 溶液，放入锥形瓶中，并加 100mL 蒸馏水。为防止沉淀出钙，加约 10mLEDTA 滴定液，用约 15mKOH (1mol/L) 溶液，调整 pH 值 12~12.5 并搅拌。加 0.2~0.3g 羟基萘酚蓝指示剂滴定到蓝色终点。CaO 溶液的滴定度按公式 (4) 计算。滴定 3 个以上等分试样，取平均值来计算 CaO 溶液的滴定度。

$$T_{(\text{CaO}/\text{EDTA})} = \frac{10 \times \rho_{\text{CaO}}}{V_1} \quad (4-8)$$

式中：

$T_{(\text{CaO}/\text{EDTA})}$ ——CaO 溶液的滴定度。每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化钙的毫克数，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

ρ_{CaO} ——钙标准溶液质量浓度。每毫升钙标准溶液含 1.00mg 氧化钙，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

V_1 ——EDTA 标准滴定溶液滴定时消耗的体积，单位为毫升（mL）。

②标准氧化镁溶液标定

用移液管吸取 10mL 标准 MgO（1.00mg/mL）溶液至锥形瓶中，并加 100mL 蒸馏水。用 10mL $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 缓冲溶液调节 pH 值到 10，加 0.3g~0.4g 钙镁指示剂。用 EDTA 滴定，颜色从红色变成深蓝色，到达终点（蓝色至少保持 30s）。MgO 溶液的滴定度按公式（4-5）计算。滴定 3 个以上个等分试液，取平均值来计算 MgO 溶液的滴定度。

$$T_{\text{MgO}/\text{EDTA}} = \frac{10 \times \rho_{\text{MgO}}}{V_2} \quad (4-9)$$

式中：

$T_{(\text{MgO}/\text{EDTA})}$ ——MgO 溶液的滴定度。每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于氧化镁的毫克数，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

ρ_{MgO} ——镁标准溶液质量浓度。每毫升镁标准溶液含 1.00mg 氧化镁，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

V_2 ——EDTA 标准滴定溶液滴定时消耗的体积，单位为毫升（mL）。

（3）步骤

①滤液

a. 称 0.5g 试样（若测试消石灰，在称样之前需要将消石灰样品在 600°C 下，焙烧 2h，成干基试样）（ m_8 ），加到 250mL 烧杯中，加 10mL HCl（1+1），再加热板上仔细蒸干。溶解残渣于 25mL HCl（1+9）中，用水稀释到约 100mL，在较低温度下溶解 15min，冷却后转移到 250mL 容量瓶中，稀释到刻度，混合均匀，让其沉降，用中速滤纸过滤，滤液作氧化钙和氧化镁测定。

b. 若用基准法酸不溶物测定中所得滤液来测定钙、镁氧化物，则先加 10mL~15mL 盐酸到滤液中，再加 1mL 饱和溴水到滤液中，以氧化部分还原的铁，煮沸滤液，消除多余的溴水。然后加水至 200mL~250mL，加几滴甲基红溶液，加热至沸，再加氢氧化铵（1+1）至溶液明显黄色，再加一滴使之过量。加热含沉淀物的溶液至沸，煮沸 50s~60s。

停止加热使沉淀沉降（不超过 5min），再沉淀或加热时，若颜色消退，则再加 1~2 滴指示剂，在过滤前，滤液应为明显黄色，否则再加氢氧化铵（1+1）使之变黄。用中速滤纸过滤，并用 20g/L 的氯化铵热溶液立即洗涤沉淀物 2 次~3 次（注）。

搁置滤液，用 40mL 热盐酸（1+3）溶解滤纸上的沉淀，热酸通过滤纸进入原来进行沉淀操作的烧杯中。先用热盐酸（1+9），后用热水充分洗涤滤纸。煮沸溶液，用氢氧化铵（1+1）沉淀出氢氧化物（如上所述步骤）。用新的中速滤纸过滤，用 20g/L 的氯化铵热溶液立即洗涤沉淀物至少 8 次，合并两次滤液，用盐酸酸化滤液，转移到 250mL 容量瓶中用蒸馏水稀释到刻度并混匀，供氧化钙和氧化镁分析用（注）。

注：将两次过滤的带沉淀物滤纸放入已称量的坩埚中，慢慢加热直至滤纸炭化，最后在 1050°C~1100°C 温度下灼烧至恒重，计算此质量占原试样质量的百分比可得出混合氧化物（铁、铝、磷、钛、锰）的含量。

② 滴定氧化钙

选择以上两种方法中任一种所制备的 250m 容量瓶中滤液，用移液管吸取 20mL 滤液至锥形瓶中，用水稀释到 150mL，用约 30mL 氢氧化钾溶液（1mol/L）调节 pH 到 12，并搅拌。若试样中已知含显著量（大于 1%）的铁、锰和重金属，则添加 10mL 三乙醇胺（1+2）。添加 0.2g~0.3g 羟基萘酚蓝指示剂，滴定至明亮的蓝色终点。

按公式（4-10）计算氧化钙含量：

$$\text{CaO}(\%) = \frac{T_{(\text{CaO}/\text{EDTA})} \times V_3 \times 12.5}{m_8 \times 1000} \times 100 = \frac{T_{(\text{CaO}/\text{EDTA})} \times V_3 \times 1.25}{m_8} \quad (4-10)$$

式中：

$T_{(\text{CaO}/\text{EDTA})}$ ——氧化钙溶液的滴定度，单位为毫克每毫升（mg/mL）；

V_3 ——EDTA 标准滴定溶液滴定消耗的体积，单位为毫升（mL）；

m_8 ——样品质量，单位为克（g）；

12.5——全部试样溶液与分取试样溶液的体积比。

③ 滴定氯化镁

从 250mL 容量瓶中，用移液管吸取 20mL 滤液，转入锥形瓶中，用 100mL 水稀释，加约 20mL $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 缓冲液调节 pH 到 10，并搅拌。添加 2~3 滴 KCN（20g/L）溶液，或 10mL 三乙醇胺，加等量的钙滴定时所消耗的 EDTA 标准溶液毫升数，然后再加约 0.4g 钙镁指示剂，用 EDTA（ $\rho_{\text{EDTA}}=4\text{g/L}$ ）溶液滴定到蓝色终点。为氧化钙和氧化镁总的滴定量。

MgO 滴定所消耗的 EDTA 标准溶液的体积按公式 (7) 计算:

$$V_5 = V_4 - V_3 \quad (4-11)$$

式中:

V_5 ——相当于 MgO 滴定所消耗的 EDTA 标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_4 ——滴定 CaO+MgO 所消耗的 EDTA 标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_3 ——滴定 CaO 所消耗的 EDTA 标准溶液的体积, 单位为毫升 (mL)。

按公式 (8) 计算氧化镁含量:

$$\text{MgO}(\%) = \frac{T_{(\text{MgO}/\text{EDTA})} \times V_5 \times 12.5}{m_8 \times 1000} \times 100 = \frac{T_{(\text{MgO}/\text{EDTA})} \times V_5 \times 1.25}{m_8} \quad (4-12)$$

式中:

$T_{(\text{MgO}/\text{EDTA})}$ ——氧化镁溶液的滴定度, 单位为毫克每毫升 (mg/mL);

V_5 ——EDTA 标准滴定溶液滴定消耗的体积, 单位为毫升 (mL);

m_8 ——样品质量, 单位为克 (g);

12.5——全部试样溶液与分取试样溶液的体积比。

4、三氧化硫含量

(1) 原理: 用氯化钡从石灰的酸化溶液中沉淀出硫酸钡, 并换算成等值的 SO_3 的含量。

(2) 试剂:

①氯化钡溶液 (100g/L): 在 1L 水中溶解 100g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

②甲基红溶液 (2g/L): 用 1L95%的乙醇溶解 2 甲基红指示剂。

③盐酸 (1+1); 氢氧化铵 (1+1)。

(3) 步骤:

按照表 4-7 范围选择和称重制备好的样品 (m_{10}), 放入盛有 50mL 水的烧杯中:

表 4-7 试样称重建议值

预计的 $\text{SO}_3\%$ 范围	样品称量
	g
0.001~0.500	10.00
0.500~2.50	5.00
2.50~12.5	2.00

搅拌所有样品使团块破碎, 较轻的粒子呈悬浮状态。加 50mL, 稀盐酸 (1+1), 加热直到反应停止分解完全。在刚好低于沸点的温度下加热几分钟, 加几滴甲基红指示剂, 加氢氧化铵 (1+1) 让溶液变碱性 (呈黄色)。加热溶液至沸腾, 用中速滤纸过滤, 用

热水充分洗涤滤渣。稀释滤液至 250mL，加 5mL 盐酸（1+1）加热到沸腾，再慢慢加 10mL 热的氯化钡溶液。继续煮沸并搅拌，直到沉淀形成，然后再室温下放置过夜，务必保持溶液体积在 225mL~250mL，若必要，可加水补充。用滤纸过滤，用热水洗涤沉淀物，把有沉淀物的滤纸放在已称量的坩埚中，慢慢地无焰炭化滤纸。在高温炉中 1000℃ 下至灰白色，在干燥器中冷却并称量（ m_9 ）。

（4）计算

按照公式 4-13 计算 $SO_3\%$ ，精确到 0.001%：

$$SO_3(\%) = \frac{m_9 \times 0.343}{m_{10}} \times 100 \quad (4-13)$$

式中： m_9 —— $BaSO_4$ 质量，（g）；

m_{10} ——样品质量，（g）

0.343——三氧化硫对硫酸钡的换算因数。

四、实例

在生石灰粉测定中，钙镁含量消耗 EDTA 标准溶液体积为 47.65mL，滴定钙消耗 EDTA 标准溶液体积为 13.00mL，氧化镁滴定度为 0.6087，氧化钙滴定度为 0.8468，样品称重 0.5002g，则该石灰样品氧化钙氧化镁含量为多少？属于哪种生石灰粉，等级多少？

解： $V_4=47.65$ mL； $V_3=13.00$ mL； $T_{(CaO/EDTA)}=0.8468$ ； $T_{(MgO/EDTA)}=0.6087$ ； $m_8=0.5002$ g

$$CaO\% = \frac{0.8468 \times 13 \times 1.25}{0.5002} = 27.51\%$$

$$MgO\% = \frac{0.6087 \times 34.65 \times 1.25}{0.5002} = 52.71\%$$

（4）结果判定

因为氧化镁的含量为 27.51%，大于 5%，所以属于镁质生石灰粉。（ $MgO+CaO$ ）含量为 $52.71\%+27.51\%=80.22\%$ ，属于合格品 ML 80-QP。

五、思考题：

- 1、氧化镁含量 8%，氧化钙含量 73%，属于何种消石灰粉？
- 2、在细度试验中，样品称重 100.0g，90 μ m 筛余物质量为 1.42g，0.2mm 筛余物质量为 5.4g，则该生石灰粉样品细度属于哪个等级？
- 3、在消石灰粉体积安定性试验中，若烘干后的饼块出现裂纹，但无溃散、鼓包现象，体积安定性是否合格？

1.2 道路石灰

一、检测依据

1、标准名称及代号

《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》 JTG E 51-2009

《公路路面基层施工技术细则》 JTJ/T F20-2015

2、技术指标

道路用石灰的技术指标应符合表 4-8

道路用石灰的技术指标 表 4-8

类别 项目 指标		钙质生石灰			镁质生石灰			钙质消石灰			镁质消石灰		
		等 级											
		I	II	III									
有效氧化钙加氧化镁含量 (%)		≥85	≥80	≥70	≥80	≥75	≥65	≥65	≥60	≥55	≥60	≥55	≥50
未消化残渣含量 (%)		≤7	≤11	≤17	≤10	≤14	≤20	—	—	—	—	—	—
含水量 (%)		—	—	—	—	—	—	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4	≤4
细度	0.6mm 方孔筛的筛余 (%)	—	—	—	—	—	—	0	≤1	≤1	0	≤1	≤1
	0.15mm 方孔筛的累计筛余 (%)	—	—	—	—	—	—	≤13	≤20	—	≤13	≤20	—
钙镁石灰的分类界限, 氧化镁含量 (%)		≤5			>5			≤4			>4		

注：硅、铝、镁氧化物含量之和大于 5% 的生石灰，有效钙加氧化镁含量指标，I 等 ≥75%，II 等 ≥70%，III 等 ≥60%；未消化残渣含量指标与镁质生石灰指标相同。

二、道路用石灰的检测方法

1、有效氧化钙的检测

(1) 原理和适用范围：本方法适用于测定各种石灰的有效氧化钙含量。有效氧化钙是指石灰中具有活性的游离氧化钙。

(2) 仪器设备

方孔筛：0.15mm，1个；
烘箱：50~250℃，1台；
干燥器：φ25cm，1个；
称量瓶：φ30mm×50mm，10个；
瓷研钵：φ12~13cm,1个；
分析天平：量程不小于50g，感量0.0001g，1台；
电子天平：量程不小于500g感量0.01g，1台；
电炉：1500W，1个；
石棉网：20cm×20cm，1块；
玻璃珠：φ3mm，1袋（0.25kg）；
具塞三角瓶：250ml，20个；
漏斗：短颈，3个；
塑料洗瓶，1个；
塑料桶：20L，1个；
下口蒸馏水瓶：5000mL，1个；
三角瓶：300mL，10个
容量瓶：250mL、1000mL，各1个；
量筒：200mL、100mL、50mL、5mL，各1个；
试剂瓶：250mL、1000mL，各5个；
塑料试剂瓶：1L，1个；
烧杯：50mL，5个；250mL（或300mL），10个；
棕色广口瓶：60mL，4个；250mL，5个；
滴瓶：60mL，3个；
酸滴定管：50mL，2支；
滴定台及滴定管夹，各1套；
大肚移液管：25mL、50mL，各1支；
表面皿：7cm，10块；
玻璃棒：8mm×250mm及4mm×180mm各10支；
试剂勺：5个；

吸水管：8mm×150mm，5支；

洗耳球：大、小各1个。

(3) 试剂

①蔗糖（分析纯）；

②酚酞指示剂：称取0.5g酚酞溶于50mL95%乙醇中；

③0.1%甲基橙水溶液：称取0.05g甲基橙溶于50mL（40℃~50℃）蒸馏水中；

④盐酸标准溶液（0.5mol/L）：将42mL浓盐酸（相对密度1.19）稀释至1L，按下述方法标定其当量浓度后备用：

称取约0.8~1.0g（准确至0.0001g）已在180℃烘干2h的碳酸钠（*m*）（优级纯或基准级），置于250mL三角瓶中，加100mL水使其完全溶解；然后加入2~3滴0.1%甲基橙指示剂，记录滴定管中待标定盐酸标准溶液的体积 V_1 ，用待标定的盐酸标准溶液滴定，至碳酸钠溶液由黄色变为橙红色；将溶液加热至沸，并保持微沸3min，然后放在冷水中冷却至室温，如此时橙红色变为黄色，则再用盐酸标准溶液滴定，至溶液出现稳定橙红色时为止，记录滴定管中盐酸标准溶液体积 V_2 。 V_1 ， V_2 的差值即为盐酸标准溶液的消耗量 V 。

盐酸标准溶液的摩尔浓度（注）按下式4-14计算：

$$M = m / (V \times 0.053) \quad 4-14$$

式中： M ——盐酸标准溶液摩尔浓度(mol/L)；

m ——称取碳酸钠的质量（g）；

V ——滴定时消耗盐酸标准溶液的体积（mL）；

0.053——与1.00mL盐酸标准溶液（1.000mol/L）相当的以克表示的无水碳酸钠的质量。

注：该处盐酸标准溶液浓度相当于1mol/L标准溶液浓度的一半左右。

(4) 试样准备

①生石灰试样：将生石灰样品打碎，使颗粒不大于1.18mm。拌和均匀后用四分法缩减至200g左右，放入瓷研钵中研细。再经四分法缩减几次至剩下20g左右。研磨所得石灰样品，使通过0.15mm的筛。从此细样中均匀挑取10余克，置于称量瓶中在105℃烘干至恒重，储于干燥器中，供试验用。

②消石灰试样：将消石灰样品用四分法缩减至10余克左右。如有大颗粒存在须在

瓷研钵中磨细至无不均匀颗粒存在为止。置于称量瓶中在 105℃ 烘干至恒重，贮于干燥器中，供试验用。

(5) 试验步骤

称取约 0.5g (用减量法称准至 0.0001g) 试样，记录为 m_1 ，放入干燥的 250mL 具塞三角瓶中，取 5g 蔗糖覆盖在试样表面，投入干玻璃珠 15 粒，迅速加入新煮沸并已冷却的蒸馏水 50mL，立即加塞振荡 15min (如有试样结块或粘于瓶壁现象，则应重新取样)。

打开瓶塞，用水冲洗瓶塞及瓶壁，加入 2~3 滴酚酞指示剂，记录滴定管中盐酸标准溶液体积 V_3 ，用盐酸标准溶液 (0.5mol/L) 滴定 (滴定速度以每秒 2~3 滴为宜)，至溶液的粉红色显著消失并在 30s 内不再复现即为终点。记录滴定管中盐酸标准溶液体积 V_4 ， V_3 ， V_4 差值即为盐酸标准溶液的消耗量， V_5 。

(6) 计算：

有效氧化钙的百分含量 (X) 按下式计算：

$$X = \frac{V_5 \times M \times 0.028}{m_1} \times 100 \quad 4-15$$

式中： V_5 ——滴定时消耗盐酸标准溶液的体积 (mL)；

0.028——氧化钙毫克当量；

m_1 ——试样质量 (g)；

M ——盐酸标准溶液当量浓度 (mol/L)。

(7) 精密度或允许误差

对同一石灰样品至少应做两个试样和进行两次测定，并取两次结果的平均值代表最终结果。石灰中氧化钙和有效氧化钙含量在 30% 以下的允许重复性误差为 0.40, 30%~50 的微 0.50，大于 50% 的微 0.60。

2、氧化镁的检测

(1) 适用范围：本方法适用于测定各种石灰的总氧化镁含量。

(2) 仪器设备

同有效氧化钙的检测。

(3) 试剂

①1: 10 盐酸：将 1 体积盐酸 (相对密度 1.19) 以 10 体积蒸馏水稀释；

②氢氧化铵-氯化铵缓冲溶液 (pH=10)：将 67.5g 氯化铵溶于 300mL 无二氧化碳蒸

馏水中，加浓氢氧化铵（相对密度为 0.90）570mL，然后用水稀释至 1000mL；

③酸性铬兰 K-萘酚绿 B（1：2.5）混合指示剂：称取 0.3g 酸性铬兰 K 和 0.75g 萘酚绿 B 与 50g 已在 105℃烘干的硝酸钾混合研细，保存于棕色广口瓶中；

④EDTA 二钠标准溶液：将 10 克 EDTA 二钠溶于温热蒸馏水中，待全部溶解并冷至室温后，用水稀释至 1000mL；

⑤氧化钙标准溶液：精确称取 1.7848g 在 105℃烘干（2h）的碳酸钙（优级纯），置 250mL 烧杯中，盖上表面皿，从杯嘴缓慢滴加 1：10 盐酸 100mL，加热溶解，待溶液冷却后，移入 1000mL 的容量瓶中，用新煮沸冷却后的蒸馏水稀释至刻度摇匀。此溶液每毫升 Ca^{2+} 含量相当于一毫克氧化钙 Ca^{2+} 含量；

⑥20%的氢氧化钠溶液：将 20g 氢氧化钠溶于 80mL 蒸馏水中；

⑦钙指示剂：将 0.2g 钙试剂羟酸钠和 20g 已在 105℃烘干的硫酸钾混合研细，保存于棕色广口瓶中；

⑧10%酒石酸钾钠溶液：将 10g 酒石酸钾钠溶于 90mL 蒸馏水中；

⑨三乙醇胺（1：2）溶液：将 1 体积三乙醇胺以 2 体积蒸馏水稀释摇匀。

（4）EDTA 标准溶液与氧化钙和氧化镁关系的标定

①精确吸取 $V_1=50\text{mL}$ 氧化钙标准溶液放于 300mL 三角瓶中，用水稀释至 100mL 左右，然后加入钙指示剂约 0.2g，以 20%氢氧化钠溶液调整溶液碱度到出现酒红色，再过量加 3~4mL，然后以 EDTA 二钠标准液滴定，至溶液由酒红色变成纯蓝色时为止，记录 EDTA 二钠标准溶液体积 V_2

②EDTA 二钠标准溶液对氧化钙滴定度按下式 4-16 计算

$$T_{\text{CaO}} = CV_1/V_2 \quad 4-16$$

式中： T_{CaO} ——EDTA 标准溶液对氧化钙的滴定度，即 1mLEDTA 标准溶液相当于氧化钙的毫克数；

C ——1mL 氧化钙标准溶液含有氧化钙的毫克数，等于 1；

V_1 ——吸取氧化钙标准溶液体积（mL）；

V_2 -----消耗 EDTA 二钠标准溶液体积（mL）。

③EDTA 二钠标准溶液对氧化镁的滴定度（ T_{MgO} ），既 1mLEDTA 二钠标准液相当于氧化镁的毫克数，按下式 4-17 计算。

$$T_{\text{MgO}} = T_{\text{CaO}} \times \frac{40.31}{56.08} = 0.72T_{\text{CaO}} \quad 4-17$$

(5) 试样准备

同有效氧化钙含量检测。

(6) 试验步骤

①称取约 0.5g (准确至 0.0001g) 试样, 记录试样质量 m , 放入 250mL 烧杯中, 用水湿润, 加 30mL 1:10 盐酸, 用表面皿盖住烧杯, 加热近沸并保持微沸 8~10min。

②用水把表面皿洗净, 冷却后把烧杯内的沉淀及溶液移入 250mL 容量瓶中, 加水至刻度摇匀。

③待溶液沉淀后, 用移液管吸取 25mL 溶液, 放入 250mL 三角瓶中, 加 50mL 水稀释后, 加酒石酸钾钠溶液 1mL、三乙醇胺溶液 5mL, 再加入铵—铵缓冲溶液 10mL (待测溶液 pH=10,)、酸性铬兰 K-萘酚绿 B 指示剂约 0.1g。记录滴定管中初始 EDTA 二钠标准溶液体积 V_5 , 用 EDTA 二钠标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色时即为终点, 记录滴定管中 EDTA 标准溶液体积 V_6 。 V_5 , V_6 的差值即为滴定钙镁含量的 EDTA 二钠标准溶液的消耗量 V_3 。

④再从同一容量瓶中, 用移液管吸取 25mL 溶液, 置于 300mL 三角瓶中, 加水 150mL 稀释后, 加三乙醇胺溶液 5mL 及 20% 氢氧化钠溶液 5mL (此时待测溶液的 pH \geq 12), 放入约 0.2g 钙指示剂。记录滴定管中初始 EDTA 二钠标准溶液体积 V_7 , 用 EDTA 二钠标准溶液滴定, 至溶液由酒红色变为纯蓝色即为终点, 记录滴定管中 EDTA 标准溶液体积 V_8 。 V_7 , V_8 的差值即为滴定钙镁含量的 EDTA 二钠标准溶液的消耗量 V_4 。

(7) 数据处理:

氧化镁的百分含量 (X) 按下式 4-18 计算:

$$X = \frac{T_{\text{MgO}}(V_1 - V_2) \times 10}{m \times 1000} \times 100 \quad 4-18$$

式中: T_{MgO} ——EDTA 二钠标准溶液对氧化镁的滴定度;

V_3 ——滴定钙、镁含量消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL);

V_4 ——滴定钙消耗 EDTA 二钠标准溶液体积 (mL);

10——总溶液对分取溶液的体积倍数;

m ——试样质量 (g)。

(8) 精密度或允许误差

对同一石灰样品至少应做两个试样和进行两次测定，精确至 0.1mL 取两次测定结果的平均值代表最终结果。

3、有效氧化钙和氧化镁含量的简易测定

(1) 适用范围：适用于氧化镁含量在 5% 以下的低镁石灰。

(2) 仪器设备

同有效氧化钙含量检测。

(3) 试剂

① 1mol/L 盐酸标准液：取 83mL（相对密度 1.19）浓盐酸以蒸馏水稀释至 1000mL，溶液当量浓度的标定与有效氧化钙含量检测用 0.5mol/L 盐酸溶液的标定方法同，但无水碳酸钠的称量 m_0 应为 1.5~2g。记录盐酸标准溶液的消耗量 V 。

盐酸标准溶液的摩尔浓度按下式 4-19 计算：

$$N = m_0 / (V \times 0.053) \quad 4-19$$

式中： N ——盐酸标准溶液摩尔浓度(mol/L)；

m_0 ——称取碳酸钠的质量 (g)；

V ——滴定时消耗盐酸标准溶液的体积 (mL)；

0.053——与 1.00mL 盐酸标准溶液 (1.000mol/L) 相当的以克表示的无水碳酸钠的质量。

② 1% 酚酞指示剂。

(4) 试样准备

同有效氧化钙含量检测。

(5) 试验步骤

① 迅速称取石灰试样 0.8~1.0g（准确至 0.0001g）放入 300mL 三角瓶中，记录试样质量 m 。加入 150mL 新煮沸并已冷却的蒸馏水和 10 颗玻璃珠。瓶口上插一短颈漏斗，用带电阻电炉（调到最高档）加热 5min，但勿使沸腾，迅速冷却。

② 滴入酚酞指示剂 2 滴，记录滴定管中盐酸标准溶液体积 V_3 ，在不断摇动下以盐酸标准液滴定，控制速度为每秒 2~3 滴，至粉红色完全消失，稍停，又出现红色，继续滴入盐酸，如此重复几次，直至 5min 内不出现红色为止，记录滴定管中盐酸标准溶液体积 V_4 。 V_3 ， V_4 的差值即为盐酸标准溶液的消耗量 V_5 。如滴定过程持续半小时以上，则结果只能作参考。

(6) 数据处理

有效氧化钙和氧化镁含量按照式 4-20 计算：

$$X = \frac{V_5 \times N \times 0.028}{m} \times 100 \quad 4-20$$

式中： V_5 -----滴定消耗盐酸标准液的体积（mL）；

N -----盐酸标准液的当量浓度；

m -----样品质量（g）；

0.028—氧化钙的毫克当量。因氧化镁含量甚少，并且两者之毫克当量相差不大，故有效（CaO+MgO）%的毫克当量都以 CaO 的毫克当量计算。

(7) 精密度或允许误差

精确读数至 0.1mL

对同一石灰样品至少应做两个试样和进行两次测定，并取两次测定结果的平均值代表最终结果。

三、实例

某钙质消石灰进行有效氧化钙和氧化镁含量的简易测定，盐酸标准溶液的当量浓度经标定为 0.981mol/L。第一次测定称取试样 0.8411g，滴定消耗盐酸标准溶液 18.5mL；第二次测定称取试样 0.8925g，滴定消耗盐酸标准溶液 19.5mL，计算有效氧化钙和氧化镁的含量并判定其等级？

解：第一次测定

$$(\text{CaO}+\text{MgO})\% = \frac{V_5 \times N \times 0.028}{m} \times 100 = \frac{18.5 \times 0.981 \times 0.028}{0.8411} \times 100 = 60.42$$

第二次测定

$$(\text{CaO}+\text{MgO})\% = \frac{V_5 \times N \times 0.028}{m} \times 100 = \frac{19.5 \times 0.981 \times 0.028}{0.8925} \times 100 = 60.01$$

两次测定结果的平均值为

$$\frac{60.42 + 60.01}{2} = 60.22 > 60$$

结果判定

II级钙质消石灰的标准为 ≥ 60 。判定此消石灰为II级消石灰。

第二节 道路用粉煤灰

一、概念

1、粉煤灰是从烧煤的锅炉烟道气体中收集的粉末，也叫做“飞灰”。粉煤灰外观类似水泥，其颜色从乳白色到灰黑色，其颜色的变化在一定程度上反映含碳量的多少及粗细程度。粉煤灰的性能与煤种不同也有关，煤碳按生成年代远近，可分为无烟煤、烟煤、次烟煤和褐煤四大类，其中次烟煤和褐煤因生成年代短些，矿物杂质含量较多，其中碳酸含量往往较高，质量也就不同。

2、粉煤灰应用比较广泛，除在水泥混凝土和砂浆中作为掺加剂和在水泥生产中作为活性混合材料，在道路路面基层作为石灰工业废渣稳定土用。

3、检测参数：烧失量、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含量。

二、检测依据

《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》JTG E51-2009

《城镇道路工程施工与质量验收规范》CJJ1-2008

《公路路面基层施工技术细则》JTG F20-2015

三、取样及制备要求

(1) 所取样品，应充分搅拌均匀，放入干净、干燥、不易受污染的容器中，供各方技术指标检验用；

(2) 在组织现场施工以前以及在施工过程中，原材料(包括土)或混合料发生变化时，必须对拟采用的材料进行规定的基本性质试验，评定材料质量和性能是否符合要求；

(3) 对用做底基层和基层的原材料，对于粉煤灰应进行烧失量的试验，目的是为了确定粉煤灰是否适用；频度为做材料组成设计前测 2 个样品。

四、试剂说明

分析过程中只应用蒸馏水或同等浓度的水；所用试剂为分析纯或优级纯试剂；用于标定和配制溶液的试剂，除特殊说明外，均应为基准试剂（纯度够，稳定，分子量大，组成和化学式一致）。

除另有说明外，%表示质量分数，本讲义中使用的市售浓液体试剂具有以下密度要求 ρ （20℃，单位 g/cm^3 或%）

盐酸（HCl） 1.18~1.19 g/cm^3 或 36%~38%；

氢氟酸（HF） 1.15~1.18 g/cm^3 或 40%；

硝酸（ HNO_3 ） 1.39~1.41 g/cm^3 或 65%~68%；

硫酸 (H_2SO_4) $1.84\text{g}/\text{cm}^3$ 或 95%~98%;

氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) $0.90\sim 0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 或 25%~28%。

所用酸或者氨水,未加注明均为市售浓度,用体积表示试剂稀释程度,如盐酸(1+2)表示1体积浓盐酸与2体积水混合。

(1) 盐酸: (1+1); (1+2); (1+3); (1+5); (1+10); (3+97)。

(2) 硝酸: (1+2); (1+9); (1+100)

(3) 硫酸: (1+1); (1+2); (1+4); (1+9); (5+95)

(4) 氨水: (1+1); (1+2)。

(5) 硝酸银溶液 (5g/L): 将 0.5g 硝酸银 (AgNO_3) 溶于水中,加 1mL 硝酸,用水稀释至 100mL。

(6) 氯化铵 (NH_4Cl)。

(7) 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 体积分数不低于 99.5%; 乙醇: 体积分数 95%; 乙醇 (1+4)。

(8) 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。

(9) 1—(2—吡啶偶氮)—2—萘酚 (PAN) 指示剂溶液: 将 0.2g PAN 溶于 100mL 体积分数为 95%的乙醇中。

(10) 钼酸铵溶液 (50g/L): 将 5g 钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 溶于水中,加水稀释至 100mL, 过滤后储存于塑料瓶中,此溶液可保存约一周。

(11) 抗坏血酸溶液 (50g/L): 将 5g 抗坏血酸 (V.C) 溶于 100mL 水中,过滤后使用,用时现配。

(12) 氢氧化钾溶液 (200g/L): 将 200g 氢氧化钾 (KOH) 溶于水中,加水稀释至 1L, 储存于塑料瓶中。

(13) 焦硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$): 将市售焦硫酸钾在瓷蒸发皿中加热融化,待气泡停止发生后,冷却、研碎,储存于密封瓶中。

(14) 钙黄绿素—甲基百里香酚蓝—酚酞混合指示剂溶液 (CMP 混合指示剂): 称取 1.000g 钙黄绿素、1.000g 甲基百里香酚蓝、0.200g 酚酞与 50g 已在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干过的硝酸钾 (KNO_3) 混合研细,保存在磨口瓶中。

(15) 碳酸钙标准溶液 (0.024mol/L):

称取 0.6g (m1) 已于 $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干过 2h 的碳酸钙,精确到 0.0001g,置于 400mL

烧杯中，加入约 100mL 水，盖上表面皿，沿杯口滴加 5~10mL 盐酸（1+1）至碳酸钙全部溶解，加热煮沸数分钟；将溶液冷却至室温，移入 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

（16）EDTA 二钠标准溶液（0.015mol/L）：

①标准滴定溶液配制

称取 EDTA 二钠约 5.6g 置于烧杯中，加约 200mL 水，加热溶解、过滤，稀释至 1L。

②EDTA 二钠标准溶液浓度的标定

吸取 25.00mL 的碳酸钙标准溶液置于 400mL 烧杯中，加水稀释至约 200mL，加入适量的 CMP 混合指示剂，在搅拌下加入氢氧化钾溶液至出现绿色荧光后再过量 2~3mL，以 EDTA 二钠标准溶液滴定至绿色荧光消失，并呈现红色。

EDTA 二钠标准溶液浓度按照式 计算

$$C(\text{EDTA}) = \frac{m_1 \times 25 \times 1000}{250 \times V_4 \times 100.09} = \frac{m_1}{V_4} \times \frac{1}{1.0009} \quad (\text{式?})$$

式中：C(EDTA)——EDTA 二钠标准溶液浓度（mol/L）；

V_4 ——滴定时消耗 EDTA 二钠标准溶液的体积（mL）；

m_1 ——碳酸钙标准溶液的质量（g）；

100.09——碳酸钙的摩尔质量（g/mol）。

③EDTA 二钠标准溶液对各氧化物滴定度的计算

EDTA 二钠标准溶液对三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁的滴定度分别按式? 计算。

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = C(\text{EDTA}) \times 79.84$$

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = C(\text{EDTA}) \times 50.98$$

$$T_{\text{CaO}} = C(\text{EDTA}) \times 56.08$$

$$T_{\text{MgO}} = C(\text{EDTA}) \times 40.31$$

式中： $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 二钠标准溶液相当于三氧化二铁的毫克数（mg/mL）；

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每毫升 EDTA 二钠标准溶液相当于三氧化二铝的毫克数（mg/mL）；

T_{CaO} ——每毫升 EDTA 二钠标准溶液相当于氧化钙的毫克数（mg/mL）；

T_{MgO} ——每毫升 EDTA 二钠标准溶液相当于氧化镁的毫克数（mg/mL）；

C(EDTA)——EDTA 二钠标准溶液浓度（mol/L）；

79.84——(1/2Fe₂O₃)的摩尔质量 (g/mol) ;

50.98——(1/2Al₂O₃)的摩尔质量 (g/mol) ;

56.08——(CaO)的摩尔质量 (g/mol) ;

40.31——(MgO)的摩尔质量 (g/mol) ;

(17) pH4.3 的缓冲溶液: 将 42.3g 无水乙酸钠 (CH₃COONa) 溶于水, 加 80mL 冰乙酸 (CH₃COOH), 用水稀释至 1L, 摇匀。

(18) 硫酸铜标准溶液 (0.015mol/L) :

①标准溶液配制

将 3.7g 硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O) 溶于水, 加 4~5 滴硫酸 (1+1), 用水稀释至 1L, 摇匀。

②EDTA 二钠标准溶液与硫酸铜标准溶液体积比的标定

从滴定管缓慢放出 EDTA 二钠标准溶液 10~15mL 与 400mL 烧杯中, 用水稀释至约 150mL, 加 15mL, pH4.3 的缓冲溶液, 加热至沸腾, 取下稍冷, 加 5~6 滴 PAN 指示剂溶液, 以硫酸铜标准溶液滴定至亮紫色。

EDTA 二钠标准溶液与硫酸铜标准溶液的体积比, 按下式? 计算

$$K_2 = \frac{V_5}{V_6}$$

式中: K_2 ——每毫升硫酸铜标准溶液体积相当于 EDTA 二钠标准溶液的毫升数;

V_5 ——EDTA 二钠标准溶液的体积 (mL) ;

V_6 ——滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积 (mL) 。

(19) EDTA——铜溶液: 按 (0.015mol/L) EDTA 二钠标准溶液与 (0.015mol/L) 硫酸铜标准溶液的体积比, 标准配置成等浓度的混合溶液。

(20) 溴酚蓝指示剂溶液 (2g/L) : 将 0.2g 溴酚蓝溶于 100mL 乙醇 (1+4) 中。

(21) 磺基水杨酸钠指示剂溶液: 将 10g 磺基水杨酸钠溶于水中, 加水稀释至 100mL。

(22) pH3.0 的缓冲溶液: 将 3.2g 无水乙酸钠溶于水中, 加 120mL 冰乙酸, 用水稀释至 1L, 摇匀。

(23) 二氧化硅标准溶液

①标准溶液配制

称取 0.2000g 经 1000~1100℃ 新灼烧过 30min 以上的二氧化硅, 精确至 0.0001g, 置

于铂坩埚中，加入 2g 无水碳酸钠，搅拌均匀，在 1000~1100℃ 高温下熔融 15min。冷却，用热水将熔块浸于盛有热水 300mL 塑料杯中，待全部溶解后冷却至室温，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，移入塑料瓶中保存。此标准溶液每毫升含有 0.2mg 二氧化硅。

吸取 10.00mL 上述标准溶液于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，移入塑料瓶中保存。次标准溶液每毫升含有 0.02mg 二氧化硅。

②工作曲线的绘制

吸取每毫升含有 0.02mg 的二氧化硅的标准溶液 0mL、2.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 分别放入 100mL 的容量瓶中，加水稀释至约 40mL，依次加入 5mL 盐酸（1+1）、8mL 体积分数为 95%的乙醇、6mL 钼酸铵溶液。放置 30min 后，加入 20mL 盐酸（1+1）、5mL 抗坏血酸溶液，用水稀释至标线，摇匀。放置 1h 后，使用分光光度计、10mm 比色皿，以水作参比，与 660nm 处测定溶液的吸光度。用测得的吸光度作为相对应的二氧化硅含量的函数，绘制工作曲线。

五、试验方法

（一）烧失量的测定

试样在 (950 ± 25) ℃ 的高温炉中灼烧，去除二氧化碳和水分，同时将存在的易氧化的元素氧化。由硫化物的氧化物引起的烧失量误差必须校正，其他元素引起的误差可忽略不计。

（1）仪器设备：

分析天平：量程不小于 50g，感量 0.0001g；

高温电炉（马弗炉）；隔焰加热炉，有温度控制，如图 5-1；



5-1 马福炉

其他：瓷坩埚、干燥器。

(2) 试验步骤:

称取约 1g 样品, 精确至 0.0001g, 置于已灼烧恒量的瓷坩埚中, 将盖斜置于坩埚上, 放在马弗炉内从低温开始逐渐升高温度, 在 $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ 下灼烧 15~20min, 取出坩埚置于干燥器中冷却至室温, 称量。反复灼烧, 直至两次称量只差小于 0.0005g 时即达到恒量。

(3) 数据处理:

烧矢量的质量分数 X 按下式计算

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \times 100$$

X -烧矢量的质量分数, %

m_1 -试验前试样质量;

m_0 -灼烧后试样质量。

(二) 二氧化硅、氧化铁、氧化铝含量测定方法

适用范围: 粉煤灰中二氧化硅、氧化铁、氧化铝含量。

仪器设备:

- (1) 分析天平: 不应低于四级, 量程不小于 100g, 感量 0.0001g。
- (2) 氧化铝、铂、瓷坩埚: 带盖, 容量 20~30mL; 瓷蒸发皿: 容量 150~200 mL。
- (3) 马福炉, 要求同“烧矢量检测方法”。
- (4) 滴定管、容量瓶、移液管。
- (5) 玻璃棒, 沸水浴, 玻璃三脚架, 干燥器。
- (6) 分光光度计: 可在 400~800nm 范围内测定溶液的吸光度, 带有 10mm, 20mm 比色皿。
- (7) 玛瑙研钵; 酸性精密 pH 试纸。

试验准备

(1) 灼烧

将滤纸和沉淀物放入已灼烧并恒重的坩埚中, 烘干。在氧化性气氛中慢慢灰化, 不使其产生火焰, 灰化至无黑色碳颗粒后, 放入马福炉中, 在规定的温度 950~1000 $^\circ\text{C}$ 下灼烧。在干燥器中冷却至室温, 称量。

(2) 检查 Cl^- 离子 (硝酸银检验)

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

(3) 恒量

经第一次灼烧、冷却、称量后，通过连续每次 15min 的灼烧，然后用冷却、称量的方法来检查质量是否恒定。当连续两次称量之差小于 0.0005g 时，即达到恒量。

1、二氧化硅含量测定试验步骤（碳酸钠烧结，氯化铵质量法）

试验原理：试样以无水碳酸钠烧结，盐酸溶解，加入固体氯化铵于蒸汽水浴上加热蒸发，使硅酸凝聚，经过滤后称量。用氢氟酸处理后，失去的质量即为胶凝性二氧化硅含量，加上从滤液中比色回收的可溶性二氧化硅含量即为总二氧化硅含量。

硅酸盐中除碱金属硅酸盐（ Na_2SiO_3 、 K_2SiO_3 ）可溶于水外，只有少数硅酸盐可被酸完全分解，大部分硅酸盐即不溶于水又不溶于酸，因此在测定硅酸盐中的二氧化硅的含量时，必须借熔融的方法，使其转变为碱金属硅酸盐，然后用酸分解、脱水将二氧化硅分离出来。在含有硅酸的浓盐酸溶液中加入足量的固体氯化铵，由于氯化铵的水解，夺取了硅酸颗粒中的水分，加速了脱水过程，使硅酸的水溶胶变成水凝胶。

(1) 胶凝性二氧化硅测定

试样（ m_1 ，约 0.5g，精确至 0.0001g，铂坩埚，盖斜置于坩埚上）→灼烧（950~1000℃，5min）→冷却→玻璃棒压碎块状物（加快反应速度）→加入无水碳酸钠（ $0.3 \pm 0.01\text{g}$ ，磨细至粉末状）→混合均匀→灼烧（950~1000℃，10min）→冷却→烧结成块

烧结块→移入蒸发皿，加少量水润湿→用玻璃棒压碎块状物→盖上表面皿→加酸（盐酸，5mL；硝酸 2~3 滴）→反应→反应停止后取下表面皿，压碎块状物，使其完全分解→洗涤坩埚（热盐酸（1+1），数次）→洗液合并于蒸发皿→沸水浴（皿下放一个玻璃三角架，盖上表面皿）→蒸发至糊状→加氯化铵（约 1g）→充分搅拌→蒸发至干后继续蒸发 10~15min（用玻璃棒仔细搅拌并压碎大颗粒）；

溶解蒸发产物中可溶性盐类（热盐酸，（3+97），10~20mL）→过滤（中速滤纸）→用胶头擦棒擦洗玻璃棒、蒸发皿→沉淀物处理（热盐酸，（3+97），洗涤 3~4 次，然后用热水洗涤沉淀直至检验不到氯离子）→滤液和洗涤液收集于 250mL 容量瓶中

沉淀物和滤纸→移入铂坩埚（盖斜置）→电炉干燥灰化→灼烧，马福炉（950-1000℃，

60min) → 冷却 (干燥器中) → 反复灼烧 → 恒量 (m_2)

坩埚内加水润湿沉淀 → 加酸 (3 滴硫酸 (1+4), 10mL 氢氟酸) → 电热板升温去处三氧化硫 → 灼烧, 马福炉 (950-1000℃, 30min) → 冷却 (干燥器中) → 反复灼烧 → 恒量 (m_3)。

其中: A 步骤形成碱金属硅酸盐; B 步骤酸溶解和利用氯化铵脱水; C 步骤收集可溶性二氧化硅; D、E 步骤对于不溶性二氧化硅进行处理

(2) 经氢氟酸处理后的残渣的分解

上步骤处理过的残渣 → 加入焦硫酸钾 ($K_2S_2O_7$, 0.5g) → 熔融 (喷灯) → 熔块溶解 (热水+数滴盐酸 (1+1)) → 溶液合并入容量瓶 (上步骤分离二氧化硅后的滤液和洗液中) → 稀释至标线获得溶液 A。此溶液 A 可用于测定滤液中残留的可溶性二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝等;

(3) 可溶性二氧化硅的测定 (硅钼蓝光度法)

从溶液 A 中吸取 25.00mL 溶液放入 100mL 容量瓶中, 加水稀释至 40mL, 依次加入 5mL 盐酸 (1+11)、8mL 乙醇 (体积比 95%)、6mL 钼酸铵, 摇匀, 放置 30min 后加入 20 mL 盐酸 (1+1)、5 mL 抗坏血酸溶液, 用水稀释至标线, 摇匀。放置 60min 后, 用分光光度计, 10mm 比色皿, 以水作参比, 于波长 660nm 处测定溶液吸光度, 在工作曲线上查出二氧化硅的含量 (m_4)。

(4) 结果计算与表示

$$\textcircled{1} \text{胶凝性二氧化硅质量百分数: } X_{\text{胶凝sio}_2} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100 \quad (? - ?)$$

式中: m_1 ——试样质量 (g);

m_2 ——灼烧后未经氢氟酸处理的沉淀及坩埚质量 (g);

m_3 ——经氢氟酸处理并灼烧后的沉淀及坩埚质量 (g)。

$$\textcircled{2} \text{可溶性二氧化硅质量百分数: } X_{\text{可溶sio}_2} = \frac{m_4 \times 250}{m_3 \times 25 \times 1000} \times 100$$

式中: m_4 ——按该方法测定的 100mL 溶液中所含的二氧化硅的质量 (mg);

m_1 ——试样质量 (g)。

$$\textcircled{3} \text{二氧化硅总质量百分数 } w_{\text{总}} = w_{\text{可溶}} + w_{\text{胶凝}}$$

(5) 注意事项:

- ① 试验次数为两次, 用两次试验结果平均值来表示测定结果;
- ② 重复性限 0.15%, 再现性限 0.20% (绝对值);
- ③ 精确至 0.01%。

2、三氧化二铁测定 (基准法)

目的和适用范围: 在 pH1.8~2.0、温度为 60~70℃ 的溶液中, 以磺基水杨酸钠为指示剂, 用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

试验步骤:

- (1) 从溶液 A 中吸取 25.00mL 溶液放入 300mL 烧杯中, 加水稀释至 100mL;
- (2) 用氨水 (1+1) 和盐酸 (1+1) 调节溶液 pH 值在 1.8-2.0 之间 (用精密 pH 试纸或酸度计检定);
- (3) 将溶液加热至 70℃, 加入 10 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液 (100g/L);
- (4) 用 EDTA 标准溶液 (0.015mol/L) 滴定至亮黄色 (终点时溶液温度不低于 60℃, 如终点前溶液温度降至 60℃ 时, 应加热至 65~70℃);
- (5) 滴定后的溶液可用于三氧化二铝的测定;
- (6) 结果计算和表示

按照式? -? 计算三氧化二铁的含量

$$X_{Fe_2O_3} = \frac{T_{Fe_2O_3} \times V_1 \times 10}{m_1 \times 1000} \times 100 = \frac{T_{Fe_2O_3} \times V_1}{m_1}$$

式中: $T_{Fe_2O_3}$ ——EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铁的滴定度, 即每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铁的毫克数, 单位 (mg/mL);

m_1 ——试样质量, (g);

V_1 ——滴定时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积, 单位 (mL)。

注意事项:

- (1) 试验次数为两次, 用两次试验结果平均值来表示测定结果;
- (2) 重复性限 0.15%, 再现性限 0.20% (绝对值);
- (3) 精确至 0.01%。

3、三氧化二铝测定

目的和适用范围：将滴定铁后的溶液的 pH 调节至 3，在煮沸下以 EDTA—铜和 PAN 为指示剂，用 EDTA 标准滴定溶液滴定。

试验步骤：

- (1) 将测定完三氧化二铁后的溶液加水稀释至约 200mL；
- (2) 加入 1~2 滴溴酚蓝指示剂（2g/L，0.2g 溶于乙醇溶剂（1+4）100mL），滴加氨水（1+1）至溶液出现蓝紫色，再滴加盐酸（1+1）至黄色；
- (3) 加入 15 mLpH3 的缓冲溶液，（3.2g 五水乙酸钠溶于水中，加入 120 mL 冰乙酸，稀释至 1L）加热煮沸并保持 1min；
- (4) 加入 10 滴 EDTA-铜溶液（EDTA 标准溶液和硫酸铜溶液体积比准确配制成等物质的量的标准溶液）及 2~3 滴 PAN 指示剂溶液；
- (5) 用 EDTA 标准溶液（乙二胺四乙酸二钠）滴定至红色消失；
- (6) 继续煮沸，滴定，直至溶液经煮沸后红色不再出现呈现稳定的亮黄色为止，记下 EDTA 二钠标准溶液消耗量 V_3 。

结果计算和表示：

$$X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times V_3 \times 10}{m_1 \times 1000} \times 100 = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times V_3}{m_1}$$

式中： $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ —EDTA 标准滴定溶液对三氧化二铝的滴定度，即每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的毫克数（mg/mL）；

m_1 —试样质量（g）；

V_3 —滴定时所消耗的 EDTA 标准溶液的体积（mL）。

注意事项：

- (1) 试验次数为两次，用两次试验结果平均值来表示测定结果
- (2) 重复性限 0.20%，再现性限 0.30%（绝对值）
- (3) 精确至 0.01

六、技术指标

1. 《城镇道路工程施工与质量验收规范》CJJ1-2008 规定：粉煤灰中的 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 总量宜大于 70%，在温度为 700℃时的烧失量宜小于或等于 10%。当烧失量大于 10%时，应经试验确认强度符合要求时，方可采用。

2. 《粉煤灰石灰类道路基层施工及验收规程》CJJ4-1997 规定：粉煤灰中的 SiO_2 和 Al_2O_3 总量宜大于 70%，在温度为 700°C 时的烧失量宜小于 10%。

3. 道路用粉煤灰技术指标：《公路路面基层施工技术规范》（JTG/T F20—2015）在石灰工业废渣稳定土一章中明确规定用于所用粉煤灰必须满足以下要求：

（1）粉煤灰中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的总含量应大于 70%

（2）粉煤灰的烧失量不应超过 20%

（3）粉煤灰的比表面积宜大于 $2500\text{cm}^2/\text{g}$ （或 90%通过 0.3mm 筛孔，70%通过 0.075mm 筛孔）。

（4）干粉煤灰和湿粉煤灰都可以应用。湿粉煤灰的含水量不宜超过 35%

七、例题

1. 做道路用粉煤灰烧失量试验，称量 1.0011g，试验后质量 0.8913 g，判此粉煤灰试验结果？

烧失量 $m = (m_1 - m_0) / m_1 \times 100\% = (1.0011 - 0.8913) / 1.0011 \times 100\% = 10.97\%$

所以根据《公路路面基层施工技术细则》（JTG/T F20—2015）规定，此样品烧失量 10.97% 大于 10%，所以要经试验确认强度符合要求时，方可采用。

八、思考题

1、烧失量试验条件和试验步骤？

2、烧失量技术指标？

3、 SiO_2 试验方法？

4、 Al_2O_3 试验方法？

5、 Fe_2O_3 试验方法？