

中国水泥协会团体标准

T/CCAS 008—2019

水泥及混凝土用粉煤灰中氨含量的 测定方法

Analytical methods of the ammonia in fly ash for cement and concrete

2019-06-15 发布

2019-07-30 实施

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 试验的基本要求	1
4 试剂与材料	1
5 仪器与设备	4
6 试样制备	4
7 氨含量的测定——纳氏试剂分光光度法(基准法)	4
8 氨含量的测定——离子色谱法(代用法)	5
9 氨含量的测定——酸碱滴定法(代用法)	6
10 重复性限	6

qejc.cn, jcvba.cn, 微信qejc21

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国水泥协会提出并归口。

本标准起草单位：中国建材检验认证集团股份有限公司、中国建筑材料科学研究总院有限公司、宁夏青铜峡水泥股份有限公司、中国联合水泥集团有限公司、中国三峡建设管理有限公司、雅砻江流域水电开发有限公司、新疆天山建筑材料检测有限公司。

本标准主要起草人：张格、王雅兰、刘晨、杜小平、戴平、卢娟娟、鹿晓泉、刘亚民、王琦、任静怡、李良峰、孙明伦、倪迎峰、张文斌、段兆辉。

本标准主要审查人：王郁涛、王小平、王继祥、王洪强、刘莉、苏庆东、孙凤彬、郑建国、周桂林。

qejc.cn, jcvba.cn, 微信qejc21

水泥及混凝土用粉煤灰中氮含量的测定方法

1 范围

本标准规定了水泥及混凝土用粉煤灰中氮含量的测定方法,分为基准法和代用法,当有争议时以基准法为准。

本标准适用于水泥及混凝土用粉煤灰及指定采用本标准的其他材料。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

3 试验的基本要求

3.1 试验的次数与要求

每项测定的次数规定为两次,两次测定结果之差应在所列的重复性限(见第 10 章)内,用两次测定结果的平均值表示测定结果。

各方法测定的同时进行空白试验,并对所测定的结果加以校正。

3.2 质量、体积和溶液浓度的表示

质量用“克(g)”表示,精确至 0.000 1 g;滴定管体积用“毫升(mL)”表示,读数精确至 0.01 mL;标准滴定溶液的浓度保留 4 位有效数字。

3.3 空白试验

空白试验应与测定平行进行,并采用相同的分析步骤,取相同量的所用试剂(滴定法中的标准滴定溶液的用量除外),空白试验不加试料。

3.4 结果的处理

氮测定结果以质量分数计,数值以百分数(%)表示至小数点后 3 位。

数值的修约按 GB/T 8170 进行。

4 试剂与材料

4.1 试剂总则

除另有说明外,所有试剂应不低于分析纯。所用水应不低于 GB/T 6682 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 °C 的密度(ρ),单位为克每立方厘米(g/cm^3)。

在化学分析中,凡未注浓度的酸均指市售的浓酸。

用体积比表示试剂稀释程度,例如:盐酸(1+20)表示 1 份体积的浓盐酸与 20 份体积的水相混合。

4.2 酒石酸钾钠

称取 50.0 g 酒石酸钾钠溶于 100 mL 水中,加热煮沸以驱除氨,冷却后稀释至 100 mL,用时现配。

4.3 纳氏试剂[碘化汞-碘化钾-氢氧化钠($\text{HgI}_2\text{-KI-NaOH}$)溶液]

称取 16.0 g 氢氧化钠,溶于 50 mL 水中,冷却至室温。

称取 7.0 g 碘化钾和 10.0 g 碘化汞,溶于水中,然后将此溶液在搅拌下,缓慢加入到上述 50 mL 氢氧化钠溶液中,用水稀释至 100 mL。贮于聚乙烯瓶内,用橡皮塞或聚乙烯盖子盖紧,避光存放,有效期 1 年。

4.4 盐酸

密度 $1.18 \text{ g}/\text{cm}^3 \sim 1.19 \text{ g}/\text{cm}^3$,质量分数 36%~38%。

4.5 盐酸(1+20)

1 份体积的浓盐酸与 20 份体积的水相混合。

4.6 氢氧化钠溶液(200 g/L)

称取 20 g 氢氧化钠溶于水中,加水稀释到 100 mL。

4.7 氨氮标准溶液

4.7.1 氨氮标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

称取 3.819 0 g 已在 100 °C~105 °C 干燥过 2 h 的氯化铵(NH_4Cl ,优级纯),溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。此溶液含氨氮(N)1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

此溶液可在 2 °C~5 °C 保存 1 个月。

4.7.2 氨氮标准溶液(10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

吸取 5.00 mL 氨氮标准储备液(4.7.1)于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,用时现配。

4.7.3 氨氮标准工作曲线的绘制

在 8 个 50 mL 比色管中,分别加入 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 和 10.00 mL 氨氮标准溶液(4.7.2),其所对应的氨氮含量分别为 0.0 μg 、5.0 μg 、10.0 μg 、20.0 μg 、40.0 μg 、60.0 μg 、80.0 μg 和 100 μg ,加水稀释至标线,加 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液(4.2),加 1.0 mL 的纳氏试剂(4.3),混匀,放置 10 min。用分光光度计(5.3)在波长 420 nm 处,用 10 mm 比色皿,以水为参比,测定吸光度。

以吸光度为纵坐标,以其对应的氨氮含量(μg)为横坐标,绘制工作曲线。

4.8 铵(NH_4^+)标准溶液

4.8.1 铵标准储备液(1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

有证标准物质/标准样品,铵标准溶液:含铵(NH_4^+)1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

4.8.2 铵标准溶液的配制(100 μg/mL)

吸取 25.00 mL 铵标准储备液(4.8.1)于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.8.3 铵标准工作曲线的绘制

根据实际需要配制铵标准工作溶液,采用逐级稀释法,同时用水作空白溶液,标准工作溶液中的铵离子浓度通常为 0.00 μg/mL、0.10 μg/mL、0.50 μg/mL、1.00 μg/mL、5.00 μg/mL。此溶液用时现配。

按照离子色谱使用说明书的要求接通电源,调试仪器处于最佳工作状态。安装好阳离子色谱柱、流动相,系统平衡至基线平稳时,将系列标准溶液注入离子色谱,得到色谱图,测定所得色谱的峰面积或峰高。用测得的峰面积或峰高作为对应的铵离子浓度的函数,绘制工作曲线。

4.9 硫酸标准溶液[$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1\text{ mol/L}$]

量取约 2.8 mL 硫酸慢慢加入到一定量的去离子水中,搅拌均匀后稀释至 1 000 mL 容量瓶中。

4.10 氢氧化钠标准滴定溶液[$c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$]

4.10.1 氢氧化钠标准滴定溶液[$c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$]的配制

称取 4 g 氢氧化钠(NaOH)溶于水后,加水稀释至 1 L,充分摇匀,贮存于塑料瓶。

4.10.2 氢氧化钠标准滴定溶液[$c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$]浓度的标定

称取 105 °C~110 °C 干燥至恒量的(邻)苯二甲酸氢钾 0.4 g(基准试剂),精确至 0.000 1 g,置于 300 mL 烧杯中,加入约 200 mL 预先新煮沸过并冷却后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,加入 6 滴~7 滴酚酞指示剂溶液(4.13),用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公式(1)计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m_1 \times 1\,000}{V_1 \times 204.2} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

$c(\text{NaOH})$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m_1 ——邻苯二甲酸氢钾的质量,单位为克(g);

V_1 ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

204.2——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

4.11 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

乙醇的体积分数为 95%,无水乙醇的体积分数不低于 99.5%。

4.12 甲基红-亚甲基蓝混合指示剂

50 mL 甲基红-乙醇指示剂溶液(2 g/L):将 0.1 g 甲基红溶于 50 mL 乙醇(4.11)中。

50 mL 亚甲基蓝-乙醇溶液(1 g/L):将 0.05 g 甲基红溶于 50 mL 乙醇(4.11)中。

将 50 mL 甲基红-乙醇溶液(2 g/L)和 50 mL 亚甲基蓝-乙醇溶液(1 g/L)混合。

4.13 酚酞指示剂溶液(10 g/L)

将 1 g 酚酞溶于 100 mL 乙醇(4.11)中。

4.14 广泛 pH 试纸

pH 1~14。

5 仪器与设备

5.1 天平

分度值不大于 0.000 1 g。

5.2 玻璃器皿

碱式滴定管、容量瓶、移液管。符合 GB/T 12805、GB/T 12806、GB/T 12808 的规定。

5.3 分光光度计

波长范围 200 nm~700 nm,带有 10 mm 比色皿。

5.4 玻璃蒸馏器

体积 500 mL。

5.5 pH 计

精度为 0.1。

5.6 离子色谱仪

离子色谱仪主要包括:

- a) 电导检测器。
- b) 阳离子色谱柱。
- c) 淋洗液:1.7 mmol/L 硝酸,1.7 mmol/L 吡啶二羧酸,淋洗液浓度和流速根据仪器性能可自行设定。
- d) 一次性注射器:容量 1.0 mL、2.5 mL。
- e) 滤膜:0.22 μm 水性滤膜。

6 试样制备

将实验室样品按四分法缩分至约 100 g。将缩分后的样品粉碎至 0.5 mm 以下,继续缩分至约 50 g。试样经过研磨后使其全部通过孔径为 0.15 mm 方孔筛,充分混匀。将试样混匀后,用防止水分蒸发的容器盛装,密封保存。尽可能快速地进行试样的制备,研磨温度不宜过高(不超过 50 $^{\circ}\text{C}$),以防氨释放。

7 氨含量的测定——纳氏试剂分光光度法(基准法)

7.1 方法提要

试样中的氨溶于稀酸中,以游离态的氨或铵离子(NH_4^+)等形式存在的氨氮与碘化汞和碘化钾的碱性溶液反应,生成淡红棕色络合物,该络合物的吸光度与氨氮含量成正比,于波长 420 nm 处测定吸

光度。

7.2 分析步骤

称约 5 g 试样(m_2),精确至 0.000 1 g,于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL HCl(1+20),置于磁力搅拌器上搅拌 5 min,停止搅拌,用快速滤纸过滤,用水洗涤 5 次~6 次。在 pH 计(5.5)指示下用氢氧化钠溶液(4.6)调节溶液的 pH 至 6.0~7.0 之间,若溶液出现沉淀,用快速滤纸过滤,滤液转移到 100 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

移取适量体积的上述溶液 V_2 (移取体积视样品氨含量而定),加入 50 mL 比色管中,加水稀释到标线,加 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液(4.2),加 1.0 mL 的纳氏试剂(4.3),混匀,放置 10 min。用分光光度计(5.3),在波长 420 nm 处,用 10 mm 比色皿,以水为参比,与(4.7.3)相同的仪器条件下测定吸光度,根据标准工作曲线,计算溶液的氨氮含量(m_3)。

7.3 结果的计算与表示

粉煤灰中的氨(NH_3)质量分数 w ,以百分数(%)表示,按公式(2)计算:

$$w = \frac{(m_3 - m_0) \times 100}{V_2 \times 10^6 \times m_2} \times 1.214 \times 100\% = \frac{m_3 - m_0}{V_2 \times m_2 \times 100} \times 1.214\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- w ——氨(NH_3)质量分数, %;
- m_3 ——从标准工作曲线上计算得到的氨氮(N)的质量,单位为微克(μg);
- m_0 ——空白试验从标准工作曲线上得到的氨氮(N)的质量,单位为微克(μg);
- V_2 ——移取的用于显色的溶液的体积,单位为毫升(mL);
- m_2 ——试样质量,单位为克(g);
- 100 ——容量瓶的体积,单位为毫升(mL);
- 1.214 ——氨氮(N)对氨(NH_3)的换算系数。

8 氨含量的测定——离子色谱法(代用法)

8.1 方法提要

试样中的氨溶于稀酸中,形成铵离子(NH_4^+),用离子色谱法定量。采用阳离子分析柱分离,以铵离子的保留时间定性,峰面积或峰高定量,通过测定吸收液中铵离子(NH_4^+)的浓度。

8.2 分析步骤

称约 5 g 试样(m_4),精确至 0.000 1 g,于 150 mL 烧杯中,加入 50 mL HCl(1+20),置于磁力搅拌器上搅拌 5 min,停止搅拌,用快速滤纸过滤,用水洗涤 5 次~6 次。在 pH 计(5.5)指示下用氢氧化钠溶液(4.6)调节溶液的 pH 至 6.0~7.0 之间,若溶液出现沉淀,用快速滤纸过滤,滤液转移到 250 mL 容量瓶中,定容,摇匀。

溶液用 0.22 μm 水性滤膜过滤,在与(4.8.3)相同的仪器条件下,将空白溶液和试样溶液注入离子色谱仪(5.6)中分离,得到色谱图,测定所得色谱峰的峰面积或峰高。在工作曲线(4.8.3)上求出空白溶液铵离子(NH_4^+)的浓度(c_0)和试样溶液中铵离子(NH_4^+)的浓度(c_1)。

8.3 结果的计算与表示

粉煤灰中的氨(NH_3)质量分数 w ,以百分数(%)表示,按公式(3)计算:

$$w = \frac{(c_1 - c_0) \times 250}{m_4 \times 10^6} \times 0.944 \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- w ——氨(NH₃)质量分数, %;
- c_1 ——从工作曲线上计算得到的铵离子(NH₄⁺)的浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- c_0 ——空白试验铵离子(NH₄⁺)的浓度, 单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);
- m_4 ——试样质量, 单位为克(g);
- 250 ——容量瓶的体积, 单位为毫升(mL);
- 0.944 ——铵离子(NH₄⁺)对氨(NH₃)的换算系数。

9 氨含量的测定——酸碱滴定法(代用法)

9.1 方法提要

在碱性溶液中蒸馏出氨, 用过量硫酸标准溶液吸收, 以甲基红-亚甲基蓝为指示剂, 用氢氧化钠标准滴定溶液返滴定过量的硫酸。

9.2 分析步骤

称约 5 g 试样(m_5), 精确至 0.000 1 g, 于 150 mL 烧杯中, 加入 50 mL HCl(1+20), 置于磁力搅拌器上搅拌 5 min, 用快速滤纸过滤, 用水洗涤 5 次~6 次, 滤液转移到 500 mL 玻璃蒸馏器中, 控制总体积 200 mL。在溶液中加入适量氢氧化钠, 快速调整溶液 pH 大于 12, 并迅速连接好蒸馏装置并确保密封以防氨逸出, 待蒸馏。

移取 20.00 mL 硫酸标准溶液于 400 mL 烧杯中, 加入 3 滴~4 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示剂(4.12), 将蒸馏器馏出液出口玻璃管插入硫酸溶液液面以下。

加热蒸馏, 收集蒸馏液达 180 mL 后停止加热, 卸下蒸馏瓶, 用水冲洗冷凝管, 并将洗涤液收集在烧杯中。

用氢氧化钠标准滴定溶液(4.10)返滴定过量的硫酸标准溶液, 直至指示剂由亮紫色变为灰绿色, 消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积(V_3)。

9.3 结果的计算与表示

粉煤灰中的氨(NH₃)含量的质量分数 w , 以百分数(%)表示, 按公式(4)计算:

$$w = \frac{(V_4 - V_3) \times c \times 17.03}{m_5 \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- w ——氨(NH₃)质量分数, %;
- V_4 ——空白试验消耗氢氧化钠标准溶液体积, 单位为毫升(mL);
- V_3 ——滴定试料溶液消耗氢氧化钠标准溶液体积, 单位为毫升(mL);
- c ——氢氧化钠标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- m_5 ——试样质量, 单位为克(g);
- 17.03 ——氨(NH₃)的摩尔质量, 单位为克每摩尔(g/mol)。

10 重复性限

本标准所列重复性限为绝对偏差, 以百分数(%)表示。

在重复性条件下,采用本标准所列方法分析同一试样时,两次分析结果之差应在所列的重复性限内。如超出重复性限,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重复性限的规定时,则取其平均值,否则,应查找原因,重新按上述规定进行分析。

粉煤灰中氮含量的测定方法重复性限为 0.008%。

qejc.cn, jcvba.cn, 微信qejc21

中国水泥协会
团体标准
水泥及混凝土用粉煤灰中氨含量的
测定方法

T/CCAS 008—2019

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2019年6月第一版

*

书号: 155066·5-1029

版权专有 侵权必究



T/CCAS 008-2019