



中华人民共和国国家标准

GB/T 39706—2020

石膏中 SO_4^{2-} 溶出速率、溶出量的测定方法

Test method for dissolution rate and quantity of SO_4^{2-} released from gypsum

2020-12-14 发布

2021-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国水泥标准化技术委员会(SAC/TC 184)归口。

本标准起草单位：中国建筑材料科学研究总院有限公司、中交建宏峰集团有限公司、中国十七冶集团有限公司、中铁二十二局集团第三工程有限公司、阳江市大地环保建材有限公司、深圳市水务工程检测有限公司、中铁检验认证中心有限公司、贵州卓为环保材料科技有限公司、山东精准产品质量检测有限公司、中国水利水电第四工程局有限公司、中化重庆涪陵化工有限公司、新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院、蚌埠产品质量监督检验研究院、中交路桥北方工程有限公司、中国铁道科学研究院集团有限公司铁道建筑研究所、湖北建科国际工程有限公司、荏平信源环保建材有限公司、中国建筑西南勘察设计研究院有限公司、湖南湘建检测有限公司、河北铁园科技发展有限公司、内蒙古在地云天化工有限公司、重庆沐川石膏建材有限公司、重庆建工市政交通工程有限责任公司、江苏常电环保科技有限公司、株州宏信科技发展有限公司、山东鲁北企业集团总公司、乌海节能监察检测中心、中建新疆建工(集团)有限公司。

本标准主要起草人：魏丽颖、刘晨、钱元弟、蔡慧萍、刘四德、蔡志越、尹万云、汤庆文、邹德松、梁坤跃、黄敏荣、余炎威、李彦生、黄兴、李弘毅、周盼丽、宁继荣、张乐、吴会永、王保法、胡满川、赵培浩、黄增财、刘丹娜、王超生、杨鲁、胡杨生、伍骄、宋世霞、周其健、杨博、高嵩、李崇贵、董献华、胡建波、许鸿飞、邓程鸿、吕天宝、王海军、潘长河、郑旭、温培艳。

石膏中 SO_4^{2-} 溶出速率、溶出量的测定方法

1 范围

本标准规定了石膏中 SO_4^{2-} 溶出速率及溶出量的测定方法。
本标准适用于天然石膏和工业副产石膏在 3min 以内 SO_4^{2-} 的溶出速率和溶出量的测定。

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 1345 水泥细度检验方法 筛析法
- GB/T 2007.1 散装矿产品取样、制样通则 手工取样方法
- 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 12573 水泥取样方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

收到基 received base
以收到状态时的石膏为基准,包含附着水和结晶水。

3.2

干燥基 dried base
以去除附着水的石膏为基准,即以石膏样品在 $(45\pm3)^\circ\text{C}$ 干燥至恒量时的状态为基准。

3.3

溶出速率 dissolution rate
25.0 $^\circ\text{C}$ 时石膏样品在单位时间 SO_4^{2-} 溶出的量。

3.4

溶出量 dissolution quantity
25.0 $^\circ\text{C}$ 时石膏溶液中 SO_4^{2-} 的浓度表征石膏中 SO_4^{2-} 溶出量。

4 方法提要

石膏在早期 3 min 内的溶出量对水泥性能影响很大。在 25.0 $^\circ\text{C}$ 下,将 0.3 g 干燥基石膏样品溶解于 100 mL 蒸馏水中,石膏在 3 min 内不能完全溶解,3 min 内不同石膏溶液中 SO_4^{2-} 的浓度可以反应石膏样品的溶解特性,并在一定程度上预测石膏溶解对水泥早期性能的影响程度。一般的溶液分析无法进行快速测定。本标准通过测定 3 min 内不同时间下石膏悬浮液的电导率,计算出溶液中 SO_4^{2-} 浓度,即为石膏中 SO_4^{2-} 的溶出量,进而得出石膏中 SO_4^{2-} 的溶出速率。

5 试验的基本要求

5.1 试验次数与要求

每一项试验次数为两次,两次结果的绝对差值在同一试验室允许差内,用两次试验结果的平均值表示测定结果。

5.2 质量、体积、滴定度和结果的表示

用“克(g)”表示质量,精确至 0.000 1 g。滴定管体积用“毫升(mL)”表示,读数精确至 0.01 mL。

标准溶液的浓度保留四位有效数字。

数值的修约按 GB/T 8170 进行。

5.3 空白试验

除了另有规定外,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,对石膏样品的测定结果进行校正。

5.4 恒量

将器皿在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 烘干至恒量,将试样在 $(45 \pm 3)^\circ\text{C}$ 进行反复烘干、冷却、称量来检查恒定质量,每次烘干 15 min 以上,当连续两次称量之差小于 0.000 5 g 时,即达到恒量。

6 试剂和材料

6.1 试剂总则

除另有说明外,所用试剂应不低于分析纯,用于标定的试剂应为基准试剂。所用水应不低于 GB/T 6682中规定的三级水的要求。

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,所用酸或氨水,凡未注浓度者均指市售的浓酸或浓氨水。

用体积比表示试剂稀释程度,例如:盐酸(1+5)表示 1 份体积的浓盐酸与 5 份体积的水相混合。

除另有说明外,标准滴定溶液的有效期为 3 个月,如果超过 3 个月,重新进行标定。

6.2 盐酸(HCl)

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

6.3 二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

分析纯, $(45.0 \pm 3.0)^\circ\text{C}$ 干燥至恒量。

6.4 蒸馏水

恒温至 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

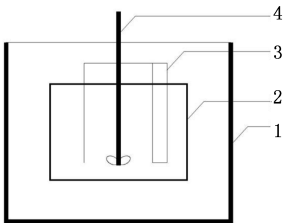


7 仪器设备

7.1 电导率测定装置

7.1.1 主要部件组成

由恒温水浴、烧杯、电导率仪和搅拌器等主要部件组成。进行试验时,将搅拌器(7.1.4)的搅拌棒、电导率仪(7.1.3)的温度电极和电导电极伸入 250 mL 烧杯杯底 1 cm 处,尽量让搅拌棒处于烧杯的中心位置,温度电极和电导电极位于搅拌棒两侧尽量靠近烧杯杯壁但在运行过程中不能触碰杯壁,电极平行于杯壁,顺水流的方向。示意图见图 1。



- 说明:
- 1——恒温水浴;
 - 2——250 mL 烧杯;
 - 3——带温度补偿功能的电导率仪;
 - 4——搅拌器。

图 1 电导率测定装置示意图

7.1.2 恒温水浴

可恒温(25.0±0.5)℃。

注:电导率对温度较敏感,尽量减少水浴温度波动范围有利于提高测试精度。

7.1.3 电导率仪

电导率仪中电导电极最大量程不小于 3 000 μS/cm,精度不大于±0.5%(FS),具备温度自动补偿功能。

7.1.4 搅拌器

具有调速功能,带有包着惰性材料的搅拌棒,例如聚四氟乙烯材料,转速可稳定在(400±40)r/min。

7.2 天平

分度值不大于 0.000 1 g。

7.3 干燥器

内装变色硅胶。

7.4 烘箱

可控制温度(45±3)℃、(105±5)℃。

7.5 45 μm 方孔筛

符合 GB/T 1345 规定。

7.6 研钵

玛瑙研钵或陶瓷研钵。

7.7 秒表

精确至 0.5 s。

7.8 玻璃量器

烧杯、滴定管、容量瓶、移液管。

8 试验条件

实验室温度为 $(25.0 \pm 2.0)^\circ\text{C}$ ，石膏试样、试验用水、仪器和器皿的温度应与实验室一致。

9 电导率测定装置清洗步骤

电导率测定装置的清洗步骤如下：

- a) 用一烧杯自来水浸泡电导电极、温度电极和搅拌叶。开启搅拌开关，让烧杯中的自来水快速冲洗电导电极、温度电极和搅拌叶 10 s。
- b) 把电导电极伸入盛有盐酸(1+5)的烧杯中浸泡 10 s 后移出。
- c) 重复 a) 的步骤。
- d) 用盛有蒸馏水洗瓶喷洗电导电极(尤其是电极孔内两侧的铂黑面)、温度电极和搅拌叶、搅拌轴，直至冲洗干净。
- e) 清洗后的电导电极若插入蒸馏水时，电导率的读数应该是起步值。如果电导电极尚未清洗干净，电导率值降不到起步值，还应重新清洗。

10 工作曲线的建立

10.1 仪器预热

测定工作开始前 2 h~3 h 启动恒温水浴(7.1.2)，确保在测定工作开始前达到 $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。测定工作开始前 30 min 开启电导率仪(7.1.3)进行预热。

10.2 硫酸根(SO_4^{2-})标准溶液的配制

称取 0 g、0.034 4 g、0.068 8 g、0.103 2 g、0.137 6 g、0.172 0 g、0.189 2 g 的二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)(6.3)，精确至 0.000 1 g，分别置于 250 mL 烧杯中，加入 100.00 mL 蒸馏水(6.4)，在恒温水浴(7.1.2)搅拌使其完全溶解。此每升标准溶液含 0 mg、0.192 g、0.384 g、0.576 g、0.768 g、0.960 g、1.056 g 硫酸根(SO_4^{2-})。

10.3 工作曲线的绘制

10.3.1 按 7.1.1 将电导率测定装置的搅拌棒、温度电极和电导电极放入烧杯中，开启搅拌开关，调整搅

拌机转速至 (400 ± 40) r/min, 搅拌 30 s 左右, 其温度与恒温水浴(7.1.2)温度平衡, 分别读取此时各个标准溶液的电导率。

10.3.2 根据上述测量结果, 绘制出溶液中硫酸根 SO_4^{2-} 浓度(Y , g/L)与电导率(X , ms/cm)之间的工作曲线, 建立曲线方程 $Y = aX \pm b$, 方程的 $R^2 \geq 0.990$ 。

11 石膏样品的制备

11.1 测试试验样品的收到基水分, 并在测试报告中提供相应数据。

11.2 试验样品应具有代表性。块状石膏样品按 GB/T 2007.1 方法取样, 粉状石膏样品按 GB/T 12573 方法取样。样品应在 $(45 \pm 3)^\circ\text{C}$ 的烘箱(7.4)中烘干至恒量, 采用四分法将试样缩分至约 50 g。然后手工用研钵(7.6)研磨至全部通过孔径为 $45\mu\text{m}$ 方孔筛(7.5), 充分混匀, 装入试样瓶中, 密封保存。

12 测定步骤

12.1 重复 10.1 的操作。

12.2 吸取 100.00 mL 蒸馏水(6.4)倒入干燥的 250 mL 烧杯中, 置入恒温水浴(7.1.2)中。

12.3 按 7.1.1 将电导率测定装置的搅拌棒、温度电极和电导电极放入烧杯中, 开启搅拌开关, 调整搅拌机转速至 (400 ± 40) r/min, 搅拌 30 s 左右。

12.4 称取约 0.3 g 待测石膏试样, 精确到 0.000 1 g, 将石膏样品迅速加入烧杯(见 12.3)中并开始计时, 样品从搅拌器和烧杯壁之间加入。

12.5 石膏加入后 3 min 内每隔 10 s 记录下石膏悬浊液的电导率。

12.6 完成测定后, 关闭搅拌器的电源, 将搅拌棒、温度电极和电导电极移出烧杯, 并用蒸馏水清洗干净。清洗后的电导电极若插入蒸馏水时, 电导率的读数应该是起步值; 如果电导率值降不到起步值, 按第 9 章要求清洁电极, 直至电导率的读数为起步值时擦干水, 留待下一个样品测定之用。

13 结果计算

13.1 SO_4^{2-} 溶出量的计算

将 12.5 测定的不同时间下的电导率带入 10.3.2 建立的方程, 计算不同时间溶液中的硫酸根浓度(g/L), 即为 3 min 内不同时间 SO_4^{2-} 溶出量 S (g/L)。

13.2 SO_4^{2-} 溶出速率的计算

根据 13.1 计算的 3 min 内不同时间 SO_4^{2-} 溶出量, 绘制出硫酸根(SO_4^{2-})溶出量(S)与时间(t)之间的标准曲线。

石膏杂质含量不同, 溶出速率曲线不同。可建立以下两种曲线方程:

—— $S = ct \pm d$, c (g/L · min)即为石膏中 SO_4^{2-} 在 3 min 以内的溶出速率。

—— $S = e \ln(t) \pm f$, 采用一阶微分法求出 $\Delta S / \Delta t$ 可得出石膏中 SO_4^{2-} 在 3 min 以内的溶出速率。

14 允许差

本标准所列允许差均为绝对偏差。

同一试验室的允许差是指: 同一分析试验室同一分析人员(或两个分析人员), 采用本标准所列方法

分析同一试样时,两次分析结果应符合允许差(见表1)的规定。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所列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允许差(见表1)的规定。

表 1 测定结果的允许差

测试项目	同一实验室的允许差	不同实验室的允许差
3 min SO_4^{2-} 溶出量	0.002 g/L	0.005 g/L
3 min SO_4^{2-} 溶出速率 曲线的相关性系数 R^2	≥ 0.980	≥ 0.980

