ICS 71.060.01
CCS 10

中 华 人 民 共 和 国 国 家 标 准

GB/T 23941—XXXX
GB/T 23941—2009

工业氯化钙分析方法

Analytical methods of calcium chloride for industrial use

征求意见稿

XXXX－XX－XX 发布　　XXXX－XX－XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　发 布

前　　言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 223941–2009《工业氯化钙分析方法》，与 GB/T 223941–2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

——更改了范围（见第 1 章，2009 年版的第 1 章）；

——删除了镁及碱金属盐（以 NaCl 计）分析方法（2009 年版的第 7 章）；

——增加了总碱金属氯化物含量、铁含量、总镁含量以及 pH（见 4.5、4.8、4.9、4.10）；

——增加了目视比浊法测定硫酸盐（见 4.7.2，2009 年版的第 9 章）；；

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC1）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件于 2009 年首次发布，本次为第一次修订。

工业氯化钙分析方法

1 范围

本标准规定了工业氯化钙分析方法中的一般规定、氯化钙含量、碱度、总碱金属氯化物、水不溶物、硫酸盐、铁、总镁、pH 的测定方法。

本标准适用于固体、溶液形式工业氯化钙中相应物质含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 3049—2006 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1，10－菲啰啉分光光度法

GB/T 6682—2008 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 23769 无机化工产品 水溶液中 pH 值测定通用方法

GB/T 23844—2019 无机化工产品中硫酸盐测定通用方法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 1 部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 3 部分：制剂及制品的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 试验方法

警示——本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，操作者应小心谨慎！如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。使用易燃品时，严禁使用明火加热。

4.1 一般规定

本文件所用的试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、制剂和制品，在没有注明其它规定时，均按 HG/T 3696.1 和 HG/T 3696.3 的规定制备。

4.2 外观检验

在自然光下，氯化钙固体于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。氯化钙溶液置于比色管中，于白瓷板上用目视法判定外观。。

4.3 氯化钙含量的测定

4.3.1 原理

在 pH 约为 12 条件下，以钙试剂羧酸钠盐为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定钙离子。

4.3.2 试剂或材料

4.3.2.1 盐酸溶液：1+3；

4.3.2.2 三乙醇胺溶液：1+2；

4.3.2.3 氢氧化钠溶液：100 g/L；

4.3.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液：c(EDTA)≈0.02 mol/L；

4.3.2.5 钙试剂羧酸钠盐指示剂。

4.3.3 试验步骤

称取适量试样（固体氯化钙 8 g～10 g、氯化钙溶液 20 g），精确至 0.0002 g，置于 250 mL 烧杯中。加水溶解后，全部转移至 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液为试验溶液 A，用于氯化钙含量、总碱金属氯化物、总镁含量的测定。

移取 10 mL 试验溶液 A 置于 250 mL 锥形瓶中，用盐酸溶液调节 pH 为 3～5，加水至约 50 mL，加 5 mL 三乙醇胺溶液，2 mL 氢氧化钠溶液，约 0.1 g 钙试剂羧酸钠盐指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定，溶液由红色变为纯蓝色即为终点。

同时做空白试验。空白试验除不加试料外，其他操作加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与测定试验溶液相同。

4.3.4 试验数据处理

氯化钙含量以氯化钙($CaCl_2$)的质量分数 w_1 计，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{(V - V_0) \times 10^{-3} \times cM}{m \times (10/1000)} \times 100\% - 1.4978 \times w_2 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

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的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0——空白试验中消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，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——试料质量的数值，单位为克（g）；

M——氯化钙（$CaCl_2$）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)（M=111.0）；

w_2——按 4.4 测得的碱度[以 $Ca(OH)_2$ 计]的质量分数；

1.4978—氢氧化钙的质量分数换算为氯化钙的质量分数的换算系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，2 次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2 %。

4.4 碱度的测定

4.4.1 原理

将试样溶于水，加入过量的盐酸标准滴定溶液，煮沸赶尽二氧化碳，以溴百里香酚蓝为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定过量的盐酸

4.4.2 试剂或材料

4.4.2.1 盐酸标准滴定溶液：c (HCl)≈0.1 mol/L；

4.4.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液：c (NaOH)≈0.1 mol/L；

4.4.2.3 溴百里香酚蓝指示液：1 g/L。

4.4.3 试验步骤

称取约 10.0 g 试样，精确至 0.01 g，置于 250 mL 锥形瓶中，加适量的水溶解。加入 2 滴～3 滴溴百里香酚蓝指示液，用滴定管加入盐酸标准滴定溶液中和并过量约 5 mL，准确记录盐酸标准滴定溶液的体积。加热煮沸 2 min，冷却后，加入 2 滴溴百里香酚蓝指示液，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至由黄色变为蓝色为终点。

4.4.4 试验数据处理

碱度以氢氧化钙[$Ca(OH)_2$]的质量分数 w_2 计，按公式(2)计算

$$w_2 = \frac{[(c_1V_1 - c_2V_2)]M \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \cdots\cdots(2)$$

式中：

c_1——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1——加入盐酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

c_2——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_2——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

M—— 氢氧化钙{1/2[$Ca(OH)_2$]}的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（M=37.05）；

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，2 次平行测定结果的绝对差值不大于 0.005%

4.5 总碱金属氯化物含量的测定

4.5.1 原理

以铬酸钾为指示剂，用硝酸银标准滴定溶液滴定总氯量，减去氯化钙和氯化镁中的含氯量后折算成以氯化钠（NaCl) 计的总碱金属氯化物含量。

4.5.2 试剂或材料

4.5.2.1 硝酸溶液：1+10；

4.5.2.2 碳酸氢钠溶液：100 g/L；

4.5.2.3　硝酸银标准滴定溶液：c（$AgNO_3$）≈0.05 mol/L。称取 17.5 g 硝酸银，溶于 2000 mL 水中，摇匀。溶液保存于棕色瓶中。称取 0.1 g 于 500℃～600 ℃高温炉中灼烧至质量恒定的基准氯化钠，精确至 0.000 1 g。按照 HG/T 3696.1 中规定进行标定。

4.5.2.4　铬酸钾溶液：50 g/L。

4.5.3　试验步骤

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A（见 4.3.3），置于 250 mL 锥形瓶中。加 50 mL 水，用硝酸溶液或碳酸氢钠溶液调节 pH 为 6.5～10(用 pH 试纸检验)。加 0.7 mL 铬酸钾溶液，用硝酸银标准滴定溶液滴定，溶液由淡黄色变为微红色即为终点。

4.5.4　试验数据处理

总碱金属氯化物含量以氯化钠（NaCl）的质量分数 w_3 计，按公式(3)计算:

$$w_3 = \frac{V \times cM \times 10^{-3}}{m \times 10/1000} \times 100\% - 1.053w_1 - 1.228w_7 \cdots\cdots(3)$$

式中：

V——滴定中消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

c——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

m——试料质量（见 7.3.3）的数值，单位为克(g)；

M——氯化钠的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（M=58.44）；

w_1——按 4.3 测得的氯化钙质量分数的数值，以%表示；

1.053——氯化钙（$CaCl_2$）换算成氯化钠（NaCl）的系数；

w_7——按 4.9 测得的总镁（以 $MgCl_2$ 计）质量分数的数值，以%表示；

1.228——氯化镁（$MgCl_2$）换算成氯化钠（NaCl）的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，2 次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

4.6　水不溶物含量的测定

4.6.1　原理

称取一定量的试样溶于水，过滤后，残渣在一定温度条件下干燥至质量恒定，称量后，确定水不溶物含量。

4.6.2　试剂或材料

硝酸银溶液：20 g/L

4.6.3　仪器设备

4.6.3.1　玻璃砂坩埚：滤板孔径 5 μm～15 μm。

4.6.3.2　电热恒温干燥箱：可控温度在 105 ℃±2 ℃。

4.6.4　试验步骤

称取约 20.0 g 试样，精确至 0.01g。置于 500 mL 烧杯中。用 300 mL 水溶解，用已于 105 ℃±2 ℃下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤，用水洗涤至滤液中无氯离子为止（取 5 mL 滤液，加 5 mL 硝酸银溶液，混匀，放置 5 min 不出现浑浊。）于 105 ℃±2 ℃下干燥至质量恒定。

4.6.5 试验数据处理

水不溶物含量以质量分数 w_4 计，按公式（4）计算：

$$w_4 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad \cdots\cdots (4)$$

式中：

m_1——玻璃砂坩埚质量的数值，单位为克（g）；

m_2——玻璃砂坩埚和不溶物质量的数值，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，2 次平行结果的绝对差值不大于 0.002%。

4.7 硫酸盐含量的测定

4.7.1 重量法（仲裁法）

4.7.1.1 原理

用水溶解试料并过滤不溶物，在酸性条件下，加入氯化钡，与试液中的硫酸根离子生成硫酸钡沉淀。

4.7.1.2 试剂或材料

4.7.1.2.1 盐酸溶液：1＋3；

4.7.1.2.2 氯化钡溶液：100 g/L；

4.7.1.2.3 硝酸银溶液：20 g/L。

4.7.1.3 仪器设备

高温炉：温度能控制在 800℃±20℃。

4.7.1.4 试验步骤

称取 20 g 试样，精确至 0.000 2 g。置于 400 mL 烧杯中，加 100 mL 水，加热溶解，冷却。再加入 5 mL 盐酸溶液和 200 mL 水，加热至微沸，在搅拌下滴加 10 mL 氯化钡溶液。继续搅拌并微沸 2 min～3 min，然后盖上表面皿，保持微沸 5 min。再把烧杯放到沸水浴上保持 2 h，冷却至室温，用中速定量滤纸过滤。用温水洗涤沉淀至无氯离子为止（取 5 mL 滤液，加 5 mL 硝酸银溶液，混匀，放置 5 min 不出现浑浊）。

将沉淀连同滤纸转移至已于 800 ℃±20 ℃下灼烧至质量恒定的瓷坩埚中，低温灰化后，在 800 ℃±20 ℃下灼烧至质量恒定。

4.7.1.5 试验数据处理

硫酸盐含量以硫酸钙($CaSO_4$)的质量分数 w_5 计，按公式（5）计算：

$$w_5 = \frac{0.5833(m_2 - m_1)}{m} \times 100\% \quad \cdots\cdots (5)$$

式中：

m_2——硫酸钡及瓷坩埚的质量的数值，单位为克(g)；

m_1——瓷坩埚的质量的数值，单位为克(g)；

m——试料质量的数值，单位为克(g)；

0.5833——硫酸钡换算为硫酸钙的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，2 次平行测定结果的绝对差值不大于 0.002%。

4.7.2 目视比浊法

4.7.2.1 原理

同 GB/T 23844—2019 中 4.2。

4.7.2.2 试剂或材料

同 GB/T 23844—2019 中 4.2。

4.7.2.3 试验步骤

称取 1.00 g±0.01 g 试样。置于 100 mL 比色管中，加入水至约 30 mL，溶解，以下操作按 GB/T 23844—2019 中 4.4 的规定进行操作，并按照 GB/T 23844—2019 中 4.4 的规定进行结果判定。

移取 3.5 mL 硫酸盐标准溶液[1 mL 溶液含硫酸盐（以 SO_4 计）0.1 mg]，用水稀释至与试样相同体积，与同体积试验溶液同时同样处理。

4.8 铁含量的测定

4.8.1 原理

同 GB/T 3049－2006 第 3 章。

4.8.2 试剂或材料

4.8.2.1 盐酸溶液：1＋1。

4.8.2.2 其他试剂同 GB/T 3049－2006 第 4 章。

4.8.3 仪器设备

分光光度计：配有 4 cm 的比色皿。

4.8.4 试验步骤

4.8.4.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—2006 中 6.3 的规定，使用 4 cm 比色皿，绘制铁含量质量为 0.01 mg～0.1 mg 工作曲线。

4.8.4.2 试验

称取约 10 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 水、5 mL 盐酸溶液，加热煮沸 2 min，取下冷却至室温。全部转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。用移液管移取 20 mL 溶液置于 100 mL 容量瓶中，以下按 GB/T 3049—2006 中 6.4 从“必要时，加水至 60 mL……”开始进行操作。同时同样处理空白试验溶液。从工作曲线上查出相应的铁的质量。

4.8.5 试验数据处理

铁含量以铁（Fe）的质量分数 w_5 计，按公式（6）计算：

$$w_6 = \frac{(m_1 - m_0)\times 10^{-3}}{m\times(20/100)}\times 100\% \quad \cdots\cdots (6)$$

式中：

m_1——从工作曲线上查出的试验溶液中铁的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m_0——从工作曲线上查出的空白试验溶液中铁的质量的数值，单位为毫克（mg）；

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，2 次平行测定结果的绝对差值不大于 0.0005 %

4.9 总镁含量的测定

4.9.1 原理

用三乙醇胺掩蔽少量三价铁、三价铝和二价锰等离子，在 pH 为 10 时，以铬黑 T 作指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定钙镁合量，从中减去钙含量，计算出氯化镁含量。

4.9.2 试剂或材料

4.9.2.1 三乙醇胺溶液：1＋3；

4.9.2.2 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10)；

4.9.2.3 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液：c(EDTA)≈0.02 mol/L ；

4.9.2.4 铬黑 T 指示剂。

4.9.3 试验步骤

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A（见 4.3.3），置于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 水、5 mL 三乙醇胺溶液、10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲和 0.1 g 铬黑 T 指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色。

4.9.4 试验数据处理

总镁含量以氯化镁（$MgCl_2$）的质量分数 w_7 计，按公式(7)计算：

$$w_7 = \frac{(V_1 - V_2)\times 10^{-3}\times cM}{m\times(10/1000)}\times 100\% \quad \cdots\cdots (7)$$

式中：

V_1——滴定所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_2——4.3 条滴定钙所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值，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——试料质量（见 4.3.3）的数值，单位为克(g)；

M——氯化镁（$MgCl_2$）摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）(*M*=95.21)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，2 次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

4.10 pH 的测定

4.10.1 试剂或材料

无二氧化碳的水。

4.10.2 仪器设备

4.10.2.1 酸度计：分度值为 0.02，配有玻璃电极和饱和甘汞电极或 pH 复合电极。

4.10.2.2 磁力搅拌器和搅拌子。

4.10.3 试验步骤

称取 1.00g±0.01g 试样，置于 150 mL 烧杯中，加入无二氧化碳水至 100 mL。搅拌 10 min 后，按 GB/T 23769 的规定测定。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，2 次平行测定结果的绝对差值不大于 0.5。