

中溶盐试验及质量控制

吴连荣 等*

(铁道部第一勘测设计院)

提 要 本文描述了作者利用铁一院标准化后的管理样,以质控方式所作的对中溶盐试验全过程的质量控制。提供了 EDTA 容量法测定中溶盐含量的方法,它比经典的质量法试验设备简单,适用于现场。

主题词 中溶盐 试验 质量控制

1 基本原理

土中石膏经盐酸浸提后, CaSO_4 中 SO_4^{2-} 游离出来,与 Ba^{2+} 定量结合成 BaSO_4 沉淀,过量的 Ba^{2+} 再用 EDTA 标准溶液滴定,然后由 Ba^{2+} 的消耗量计算 SO_4^{2-} 含量,再由 SO_4^{2-} 含量换算为土中石膏($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的百分含量。但是在盐酸浸提中,土中的难溶盐也同时被破坏而游离出 Ca^{2+} 。大量的 Ca^{2+} 也要消耗大量的 EDTA 生成 EDTA 钙络合物而影响测定。因此,在测定之前,酸浸出液要进行除 Ca^{2+} 预处理(即用混合碱试剂沉淀 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 经过滤或沉降除去),然后再进行测定,这尤其对碱性或石灰⁴¹土更为重要。

2 试剂配制

(1) 0.25mol/L HCl 溶液:取浓 HCl(比重 1.19)21ml,用纯水稀释至 1L。

(2) 10% $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 溶液:取浓 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 400ml,用纯水稀释至 1L。

(3) 刚果红试剂(市售品或自制):溶解 0.5g 刚果红于 1L 水中,加 CH_3COOH 5 滴,将溶液温热后浸入滤纸,浸透后取出晾干,裁成细长条。

(4) 混合碱试剂:取 Na_2CO_3 13.5g, NaOH 10g 分别溶于适量纯水中,然后使混合并继续用纯水稀释至 500ml。

(5) 氨缓冲溶液:取 NH_4Cl 67.5g,溶于 200ml 水中,再加入浓 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 570ml,继续用水稀释至 1L。

(6) 氨镁缓冲溶液:取 NH_4Cl 17.5g,置于 500ml 量筒中,加纯水 25ml,使溶解后,再用浓 $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ 稀释至刻度为 a 液。另取 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10.0000g,置于 800ml 烧杯中,加适量纯水溶

* 本文收稿日期:1995-02-10 吴连荣 高级工程师 铁道部第一勘测设计院试验中心 兰州 邮编 730005 本文作者还有荣桂娟、胡献宝、赵玉琴 参加该项试验者还有季雷 赵华等

解,再加入 EDTA · 2H₂O 18.3170g(此时不溶解),为 b 液。然后在搅拌下将 a 液慢慢地加入 b 液中(此时 b 液逐渐溶解)加毕,将混合液移入 1L 容量瓶中,用纯水稀释至刻度。

(7)铬黑 T 指示剂:取 1g 铬黑 T 试剂与 100g NaCl 互相混合,反复研磨使充分均匀。贮于棕色广口瓶中。

(8)0.025mol/L EDTA 标准溶液:取 9g EDTA 溶于适量热水中,待冷却至室温,用纯水稀释至 1L。然后用锌基准溶液标定:准确吸取 Zn²⁺ 基准溶液 25.0ml 于锥形瓶中,加氨缓冲溶液 2.5ml,摇匀,再加铬黑 T 指示剂少许,然后用待标定的 EDTA 滴定至呈现天兰色为终点,记录 EDTA 消耗量 V_(EDTA)ml 即得

$$c(\text{EDTA})\text{mol/L} = \frac{25.0 \times c(\text{Zn}^{2+})}{V(\text{EDTA})}$$

(9)锌基准溶液:取预先在 105℃ 烘干 2h 的锌粉(或粒)1.7000g,置于锥形瓶中,再加入 (1+1)HCl 溶液 20~30ml,放在水浴上加热至全部溶解,取下待冷却后,彻底洗移入 1L 容量瓶中,再用纯水稀释至刻度,计算即得

$$c(\text{Zn}^{2+})\text{基准溶液 mol/L} = \frac{m(\text{Zn}^{2+})\text{质量(g)}}{M(\text{Zn})\text{摩尔质量 g/mol}} = \frac{\text{g}}{65.38}$$

(10)BaCl₂ 标准溶液:取 12.5g BaCl₂ · 2H₂O,使通过漏斗用水冲洗入 1L 容量瓶中,待溶解后,继续用纯水稀释至刻度,然后用 EDTA 标准溶液标定,记录 5.0mol BaCl₂ 溶液 ≈ V_{BE} ml 的 EDTA 溶液。

3 样品试验

(1)准确称取风干土样约 1~5g(视其含量而定)于烧杯中,徐徐加入 0.25mol/L HCl 100ml,边加边搅拌(当土中碳酸盐含量高,应继续加酸,直至无气泡产生为止),静置过夜。

(2)将酸浸提液彻底洗滤入另一锥形瓶中,使洗液和滤液合并。

(3)于滤液中加入刚果红试纸 1 片,用 10%NH₃ · H₂O 中和至刚果红试纸恰好变为红色为止。

(4)自中和后滤液中加入混合碱试剂 15ml(视土中碱土金属和重金属离子含量而定),摇匀,置于电热板上煮沸 10min(切勿溅出)后取下,待冷却后,再彻底洗滤入 250ml 容量瓶中,最后用纯水稀释至刻度。

(5)准确吸取定容后滤液两份各 50ml 于两个锥形瓶中,分别各投入刚果红试纸一片,用 0.25mol/L HCl 滴至刚果红试纸由红色转变为兰色为止。然后于其中一瓶多加 0.25mol/L

HCl 5 滴,再用移液管准确加入 BaCl₂ 标准溶液 5.0ml,摇匀,静置 0.5h,再准确加入氯镁缓冲溶液 5.0ml 和铬黑 T 指示剂少许,摇匀,再用 EDTA 标准溶液滴定至呈现天兰色为终点,记下用量 V_E。于另一瓶中,直接加入氨缓冲溶液 2.5ml 和铬黑 T 指示剂少许,摇匀,用 EDTA 标准溶液滴定至天兰色为终点,记下用量 V_H。

(6)另取土样 1 份,以(土+水)=(1+5)的比例制备水浸出液,并用 EDTA 标准溶液滴定 SO₄²⁻ 含量,以 G 表示。

4 石膏含量的计算

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\% = \left[\left(\frac{V_K + V_{EB} - V_E}{m_0 V} \right) C(\text{EDTA}) \times 250 \times 0.096 \times 100 - G \right] \times 1.7922$$

- 式中
- V_H —— 浸出液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 消耗 EDTA 标准溶液用量, ml;
 - V_{BE} —— BaCl_2 标准溶液加入相当于 EDTA 标准溶液体积, ml;
 - V_E —— 过量 BaCl_2 标准溶液滴定时消耗 EDTA 标准溶液用量, ml;
 - V —— 取盐酸浸出液的体积, ml;
 - m_0 —— 取土样, g;
 - $C(\text{EDTA})$ —— EDTA 标准溶液浓度 mol/L;
 - 250 —— 盐酸浸出液总体积, ml;
 - G —— 水浸出液中 SO_4^{2-} 含量, %;
 - 1.7922 —— $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^{2-})$ 换算因数。

5 注意事项

(1) 铵镁缓冲溶液配制和使用量应相对准确, 以便消除 EDTA 或 Mg^{2+} 的过剩或不足而带来误差。

(2) 加入混合碱试剂的量, 可依土中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和重金属离子的含量而定, 但碱试剂的加入不管过量与否, 都要测定中和后浸出液的空白值(即 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等对 EDTA 标准溶液的消耗量) V_H 。

(3) 消除浸出液中金属离子的干扰, 由于含量高, 不宜用离子交换法除去, 仅能用碱试剂沉淀除去。

6 质量控制图绘制及其使用方法

(1) 采用质控图时试样只需单样带上 1、2 个标准样同时平行测定, 而不需双样平行测定, 因此对大批量试样的测定可提高工效几乎接近一半, 效益显著。一院备有企管的 5 种不同含量的中溶盐标准样, 并绘制了质量控制图, 图号 1~5, 目标值依次为 $0.5 \pm 0.04\%$; $1.02 \pm 0.10\%$; $2.07 \pm 0.20\%$; $5.01 \pm 0.22\%$; $9.91 \pm 0.68\%$ 。

(2) 控制图的绘制方法, 以控制图号 2 为例, 控制图数据见表 1, 图形见图 1、图 2。

(3) 质控图的使用, 设取目标值为 $1.02 \pm 0.10\%$ 的中溶盐标准样(或称管理样) 1 份与试样按规定方法进行平行操作测定, 标准样测定结果为 1.10% , 试用控制图检验其精密度和准确度是否处于受控状态?

$$\text{计算回收率 } P = \left(\frac{1.10}{1.02} \right) \times 100 = 107.8\%$$

将测定结果 $X = 1.10\%$; $P = 107.8\%$ 分别点入图 1、图 2。由图中此点所处位置, 便可直观地看出测定过程的精密度和准确度都落在中心线(CL)与警告限(UWL)之间, 说明测定处于受控状态。试验结果是有效的。

如果此点是落在上下控制限(UCL 或 LCL)之外, 则说明测定过程已失控, 试验结果一律

无效,应认真查明失控的原因,并重新取样试验。

如果此点是落在控制限与警告限之间,则说明测定过程有导致失控的趋势,试验结果质量较差,应注意查明原因及时纠正。

注意每测定一次,按顺序点入图中,首次为点①,如此积累重复,各点的重复应均匀地分布在中心线的上下控制限内,如果发现连续重复7次,有7个点都落在中心线的同一侧(尽管它还处于警告限内),也说明测定过程已失控,这种失控可能是试验方法的系统误差造成的,应认真检查重新标定质量控制图。

表 1: 中溶盐试验控制图数据

测定方法:EDTA 容量法										控制图号 2												
m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
n	X ₁	0.96	1.01	1.01	1.01	1.06	1.02	1.06	1.03	1.06	1.09	1.06	1.06	0.96	0.96	1.12	0.96	0.86	0.96	1.09	0.96	
	X ₂	0.96	0.96	1.01	1.06	0.96	1.06	1.06	0.98	0.96	0.98	0.96	1.06	1.01	1.12	1.12	0.96	0.96	1.06	1.09	0.98	
	\bar{X}	0.9600	0.9850	1.0100	1.0350	1.0100	1.0400	1.0600	1.0050	1.0100	1.0350	1.0100	1.0600	0.9850	0.9600	1.0400	1.1200	0.9600	0.9100	1.0100	0.9000	0.9700
	\bar{p}	96.0	98.5	101.0	103.5	101.0	104.0	106.0	100.5	101.0	103.5	101.0	106.0	98.5	104.0	112.0	96.0	91.0	101.0	109.0	97.0	
均值		$\bar{X}=1.015$					$\bar{p}=101.5$															
标准差		$S_x = \sqrt{\sum (X - \bar{X})^2 / m(n-1)} = 0.05$										$S_p = \sqrt{\sum (p - \bar{p})^2 / m(n-1)} = 4.7$										
保证值(T)		CaSO ₄ · 2H ₂ O% = 1.00																				
标准差	UCL	$\bar{X} \pm 3S_x = 1.2 \pm 0.15$																				
	LCL																					
控制图	UWL	$\bar{X} \pm 2S_x = 1.02 \pm 0.10$																				
	LWL																					
	UAL	$\bar{X} \pm 1S_x = 1.02 \pm 0.05$																				
	LAL																					
回收率	UCL	$\bar{p} \pm 3S_p = 101.5 \pm 14.1$																				
	LCL																					
控制图	UWL	$\bar{p} \pm 2S_p = 101.5 \pm 9.4$																				
	LWL																					
	UAL	$\bar{p} \pm 1S_p = 101.5 \pm 4.7$																				
	LAL																					

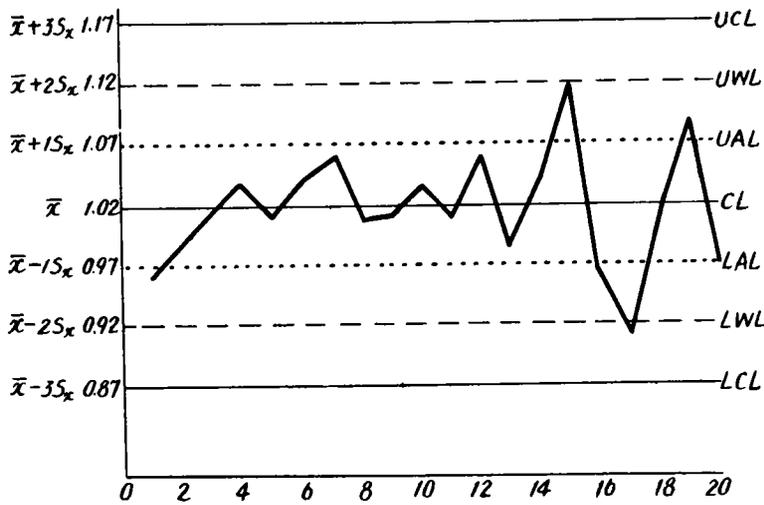


图 1 图号 2—1 标准偏差控制

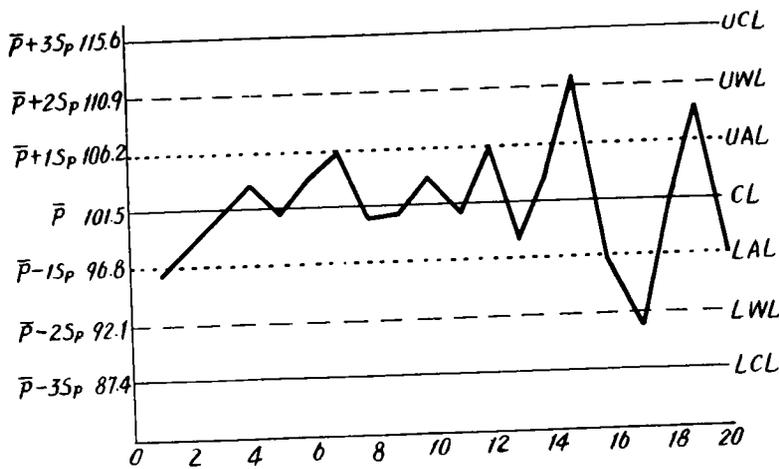


图 2 图号 2—2 回收率控制

7 结论

(1) 利用管理样采取质控图监控中溶盐试验全过程是有效的,可行的。并对于大批量试样测定减少工作量,效益显著。

(2) 中溶盐质控图用的标准样是由铁一院 6 人独立重复 m 次试验并通过统计检验的结果(即本企业管理样),以此为背景来监控试样的测定质量,对误差的估计具有直观、准确、可靠的特点,完全可以改善过去采用平行误差的不足。

(3) 中溶盐质控图,经过误差分析,我们认为完全可以满足工程检测的误差控制范围,与质

量法相比较基本一致。

8 参 考 文 献

- 1 环境水质监测质量保证手册.北京 化学工业出版社.1986
- 2 李善芳等,天然水的分析方法.北京 地质出版社.1957

MEDIUM—DISSOLVED SALT TEST AND QUALITY CONTROL

Wu Lianrang et al

First Survey and Design Institute of MOR,Lanzhou 730000

Abstract Applying the managed samples used by the First Survey and Design Institute after standardization, the author proceeded experiments on the whole procedure of the gypsum test with the quality control mode. The EDTA capacity method for determining the content of the medium—dissolved salt has been proposed. Compared with the test equipments of the traditional quality method, this method is much simple and applicable for field tests.

Keywords medium—dissolved salt; test; quality control

京九铁路淮滨淮河特大桥架通

1995年1月18日京九铁路阜阳至九江段的咽喉工程——淮滨淮河特大桥架通。

淮滨淮河特大桥全长3576.9m,为钢筋混凝土结构,是阜九段上最长的一座铁路双线特大桥,也是京九铁路14项重点工程之一。

承担该桥施工任务的大桥局中原桥梁工程总公司的干部职工,坚决贯彻铁道部“奋战三年、铺通全线”的指示精神,打破常规、强攻硬上、精心设计,精心施工,艰苦奋斗、顽强拼搏,终于比原计划提前四个月架通。

(陈 辛)