

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—201X

石灰石中总有机碳的测定方法

Determination of total organic carbon in limestone

(征求意见稿)

201X - XX - XX 发布

201X - XX - XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

目次.....	I
前言.....	II
石灰石中总有机碳的测定方法.....	1
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 试验的基本要求.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器与设备.....	3
6 试样的制备.....	4
7 湿法氧化法（基准法）.....	4
8 重量分析——高温炉氧化法（代用法）.....	6
9 红外分析——高温炉氧化-碳硫测定仪（代用法）.....	8
10 重复性限和再现性限.....	11

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。

本标准负责起草单位：中国建材检验认证集团股份有限公司。

本标准参加起草单位：

本标准主要起草人：

石灰石中总有机碳的测定方法

1 范围

本标准规定了石灰石中总有机碳的定量测定方法
本标准适用于石灰石等钙质原料中总有机碳的测定。

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 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

3 试验的基本要求

3.1 试验次数与要求

每一项测定的试验次数规定为两次，用两次试验结果的平均值表示测定结果。

3.2 质量、体积、滴定度和结果的表示

用“克（g）”表示质量，精确至0.0001g。滴定管体积用“毫升（mL）”表示，读数精确至0.01mL。滴定度单位用“毫克每毫升（mg/mL）”表示，保留四位有效数字。

除另有说明外，分析结果以质量分数计，分析结果以%表示至小数点后二位。

3.3 空白试验

不加入试样，按照相同的分析步骤和使用相同的试剂量，对得到的分析结果进行校正。

4 试剂和材料

4.1 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℃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，凡未注浓度者均指市售的浓酸。

用体积比表示试剂稀释程度，例如：盐酸（1+2）表示1份体积的浓盐酸与2份体积的水相混合。

4.2 盐酸（HCl）

1.18g/cm³~1.19g/cm³，质量分数36%~38%。

4.3 硫酸 (H₂SO₄)

1.84g/cm³，质量分数95%~98%。

4.4 磷酸 (H₃PO₄)

1.68g/cm³，质量分数85%。

4.5 氨水(NH₃H₂O)

0.90 g/cm³~0.91g/cm³，质量分数25%~28%。

4.6 三氧化铬 (CrO₃)。

4.7 硫酸(1+1)。

4.8 铬酸溶液

将5g三氧化铬(4.6)溶于10mL水中，在搅拌下加入硫酸至开始沉淀的三氧化铬刚好再溶解。

警示：铬酸和硫酸的混合物可能导致癌症，同样其蒸气是危险的。因此使用铬酸时需要采取特殊的预防，如使用通风柜和耐酸口罩。

4.9 五氧化二磷 (P₂O₅)。

4.10 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)。

4.11 碘酸钾 (KIO₃)。

4.12 氧化剂混合物

在300mL烧杯中，加入85mL硫酸，并依次加入15mL磷酸、20g五氧化二磷(4.9)、15g重铬酸钾(4.10)和1g碘酸钾(4.11)，然后小心地加热至约170℃，用温度计检测，并在该温度下加热5min，中间过程不时地搅拌。将混合物冷却至室温后储存在磨口试剂瓶中。

4.13 硫酸铜溶液 (200g/L)

称取20g硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O) 溶于100mL水中。

4.14 硫化氢吸收剂

将称量过的、粒度在1mm~2.5mm的干燥浮石放在一个平盘内，然后用一定体积的硫酸铜饱和溶液(见4.13)浸泡，硫酸铜溶液的质量约为浮石质量的一半。把混合物放在150℃的干燥箱(见5.2)内，在玻璃棒经常搅拌下，蒸发混合物至干，烘干5h以上，将固体混合物冷却后，贮存于密封瓶内。

4.15 碱石棉

粒度1mm~2mm (10目~20目)，化学纯，密封保存。

4.16 无水高氯酸镁 [Mg (ClO₄)₂]

制成粒度0.6mm~2mm，贮存于密封瓶内。

4.17 钠石灰

粒度2mm~5mm，医药用或化学纯，密封保存。

4.18 锌粒（Zn）。

4.19 硝酸 1+9。

4.20 盐酸 1+5。

4.21 过氧化氢（H₂O₂）。

4.22 银丝网（Ag）

用氨水（4.5）、硝酸1+9（4.19）和过氧化氢（4.21）分别洗涤获得的银丝网，在每次的洗涤后都用水冲洗丝网。

4.23 氧化催化剂

将48.5g高锰酸钾（KMnO₄）溶于1L水中（可在水浴中加热）。另将51g硝酸银（AgNO₃）溶于少量水中，再将此溶液倒入高锰酸钾溶液中，缓缓搅拌数分钟，并加热至约90℃时，取下，冷却，析出粗制高锰酸银结晶。结晶用砂芯漏斗过滤，用400mL蒸馏水洗涤，然后将此结晶溶于1L水中（90℃），溶解后立即用砂芯漏斗热过滤，将滤液放置，待结晶析出后过滤，洗涤数次，在60℃~70℃烘干4h。

烘干后高锰酸银的分子组成近似为AgMnO₄。

4.24 试验气体

氧气中二氧化碳的体积分数分别不大于0.95%和19%。

4.25 载气

根据使用情况：空气，氧气，氦气或氩气，且不含有二氧化碳或碳氢化合物。

4.26 氧化催化剂

含铂氧化铝球（1%），颗粒大小3.2mm。

4.27 硝酸银（AgNO₃）。

4.28 硝酸银溶液(10g / L)

将1.0g硝酸银(AgNO₃)溶于水中，加入1mL硝酸，加水稀释至100mL，贮存于棕色瓶中。

4.29 二水合草酸（C₂H₂O₄·2H₂O）。

4.30 无水氯化钙（CaCl₂）。

4.31 锌棉。

5 仪器与设备

5.1 天平

精确至0.0001g。

5.2 干燥箱

可控制温度 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ ， $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

5.3 干燥器

内装变色硅胶。

5.4 U形管

图1中可以称量的U形管12和13的尺寸应符合下述规定：

二支直管之间内侧距离	25mm~30mm
内径	15mm~20mm
管底部和磨口段上部之间距离	100mm~120mm
管壁厚度	1mm~1.5mm

6 试样的制备

试样应具有代表性和均匀性，按GB/T 2007.1方法取样。采用四分法或缩分器将试样缩分至约100g，经 $150\mu\text{m}$ 方孔筛筛析，将筛余物经过研磨后使其全部通过孔径为 $150\mu\text{m}$ 方孔筛，充分混匀，装入试样瓶中，试样分析前在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥箱（5.2）中干燥2h，盖好试样瓶盖子，放入干燥器（5.3）中冷却至室温，供测定用。

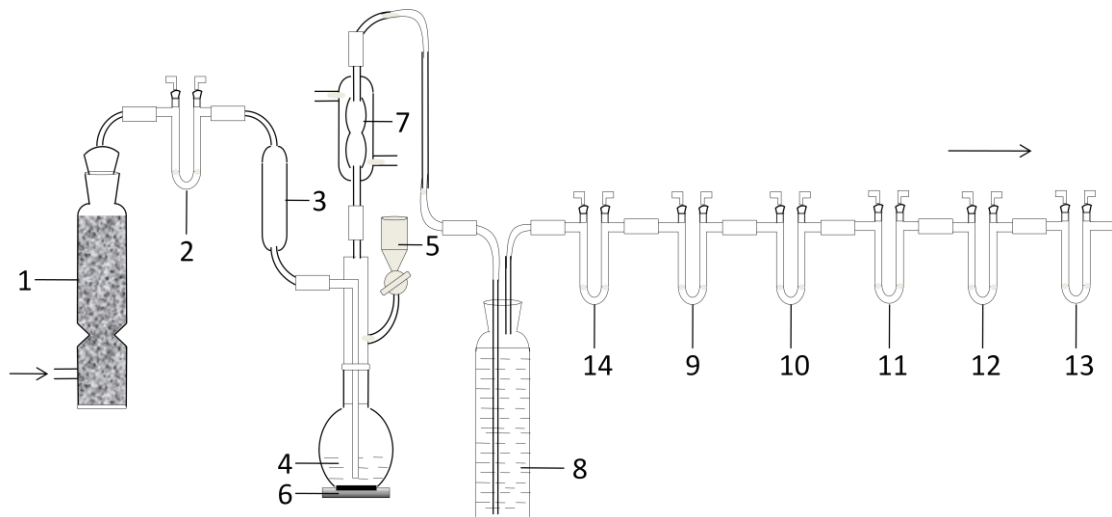
7 湿法氧化法（基准法）

7.1 方法提要

用磷酸分解碳酸盐，驱除产生的二氧化碳。剩下的有机碳用强氧化剂混合物氧化成二氧化碳。释放出的二氧化碳由不含二氧化碳的气流带入一系列的U形管，先除去硫化氢、氯化物和水，然后被二氧化碳吸收剂吸收，通过称量来确定二氧化碳的含量。

7.2 实验装置

仪器装置示意图如图1所示。安装一个适宜的抽气泵和一个玻璃转子流量计，以保证气体通过装置均匀流动。



- 1—吸收塔：内装钠石灰（4.17）或碱石棉（4.15）；
- 2—U形管：内装碱石棉（4.15）；
- 3—缓冲瓶；
- 4—反应瓶：150mL；
- 5—分液漏斗；
- 6—电炉；
- 7—球形冷凝管；
- 8—洗气瓶：内装铬酸溶液（4.8）；
- 9—U形管：从左往右依次装有锌棉（4.31）、硫化氢吸收剂（4.14）和银丝网（4.22）；
- 10—U形管：内装无水高氯酸镁（4.16）；
- 11、12—U形管：内装碱石棉（4.15）和无水高氯酸镁（4.16）；
- 13—U形管：内装钠石灰（4.17）或碱石棉（4.15）；
- 14—内装锌粒（4.18）。

图1 二氧化碳测定装置示意图

进入装置的气体先通过含钠石灰（4.17）或碱石棉（4.15）的吸收塔1和含碱石棉（4.15）的U形管2，气体中的二氧化碳被除去。反应瓶4上部与球形冷凝管7相连接。

气体通过球形冷凝管7后，进入含铬酸溶液（4.8）的洗气瓶8，然后通过含锌粒（4.18）的U形管14、硫化氢吸收剂（4.14）的U形管9和无水高氯酸镁（4.16）的U形管10，气体中的氯化物、硫化氢和水分被除去。接着通过两个可以称量的U形管11和12，内装二氧化碳吸收剂。对气体流向而言，碱石棉（4.15）应装在水高氯酸镁（4.16）之前。U形管12后面接一个附加的U形管13，内装钠石灰（4.17）或碱石棉（4.15），以防止空气中的二氧化碳和水分进入U形管13中。

7.3 分析步骤

7.3.1 U形管 11 和 12 的填充

在U形管11和12中装入二氧化碳吸收剂，3/4碱石棉（4.15）和1/4无水高氯酸镁（4.16），U形管的磨口塞保持关闭直到管子安装到仪器上。在每次测定碳时，把U形管放入干燥器中10min，然后称量，精确至0.0001g（ m_5 ）。

7.3.2 调节

每次测定前，将一个空的反应瓶连接到图1所示的仪器装置（7.2）上，连通U形管9、10、11、12、13、14。启动抽气泵，控制气体流速约为30mL/min~50mL/min（每秒2~3个气泡），通气30min以上，以除去系统中的二氧化碳和水分。

关闭抽气泵，关闭U形管10、11、12、13的磨口塞。取下U形管11和12放在干燥器（5.3）中，恒温10min，然后分别称量。

提示：取用U形管时，应小心避免影响质量、打碎或损坏。建议进行操作时带防护手套。

7.3.3 测定

称取约1g试样（ m_1 ），精确至0.0001g，放入干燥的150mL反应瓶中，加入2mL水和30mL磷酸（4.4），在电炉上低温加热混合物并煮沸4min，以驱除二氧化碳。冷却后把反应瓶连接到图1所示的仪器装置（7.2）上，可先将U形管11和12连接到图1所示的仪器装置（7.2）上，用一根硅胶管把U形管10直接与U形管13连接，通气20min以上，以除去系统中的二氧化碳。然后将已称量的U形管11和12连接到图1所示的仪

器装置(7.2)上。启动抽气泵,控制气体流速约为30mL/min~50mL/min(每秒2~3个气泡)。加入30mL氧化剂混合物(4.10)到分液漏斗5中,小心旋开分液漏斗活塞,使其滴入反应瓶4中,并留少许液体在漏斗中起液封作用,关闭活塞。打开反应瓶下面的小电炉,调节电压使电炉丝呈暗红色,慢慢低温加热使反应瓶中的液体至沸,并加热微沸5min,关闭电炉,并继续通气25min。

提示:切勿剧烈加热,以防反应瓶中的液体产生倒流现象。

关闭抽气泵,关闭U形管10、11、12、13的磨口塞。取下U形管11和12放在干燥器(5.3)中,恒温10min,然后分别称量。用每根U形管增加的质量(m_2 和 m_3)计算水泥中二氧化碳的含量。

同时进行空白试验。除不加入试料之外,采用完全相同的分析步骤,取相同量的试剂进行试验。计算时从测定结果中扣除空白试验值(m_{01})。

7.4 结果的计算与表示

总有机碳的质量分数(TOC)按式(1)计算:

$$TOC_1 = \frac{m_2 + m_3 - m_{01}}{m_1} \times \frac{12.01}{44.01} \times 100 = \frac{m_2 + m_3 - m_{01}}{m_1} \times 27.29 \dots\dots (1)$$

式中:

TOC_1 ——试样中总有机碳的质量分数, %;

m_2 ——吸收后U形管11增加的质量,单位为克(g);

m_3 ——吸收后U形管12增加的质量,单位为克(g);

m_1 ——试料的质量,单位为克(g);

m_{01} ——空白试验值,单位为克(g);

12.01——C的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

44.01——CO₂的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

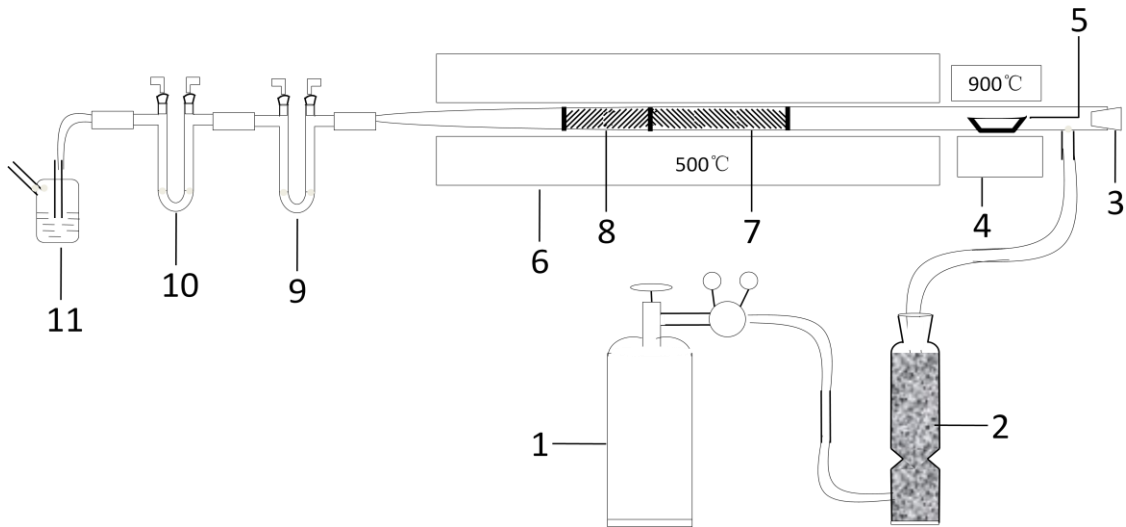
8 重量分析——高温炉氧化法(代用法)

8.1 方法提要

在约130℃下用盐酸(4.2)驱除石灰石中的二氧化碳。把不溶渣转移至铂皿中,剩下的有机碳在约900℃的氧气气氛中氧化,释放的二氧化碳被吸收管吸收,吸收管中装有碱石棉(4.15)或钠石灰(4.17),吸收管质量的增加直接与样品中有机碳的含量成正比例关系。

8.2 实验装置

仪器装置示意图如图2所示。一个加热盘或砂浴,可以控制温度140℃。



- 1 氧气瓶；
- 2 干燥塔，内装碱石棉（4.15）或钠石灰（4.17）；
- 3 石英管的试样导入管；
- 4 短高温炉，约 6cm 长；
- 5 铂皿，尺寸大约是 5.0cm×0.8cm×0.8cm；
- 6 长高温炉，约 26cm 长；
- 7 银丝网（4.22）；
- 8 氧化催化剂（4.23）；
- 9 吸收管，内装高氯酸镁（4.16）；
- 10 吸收管，总体积约 11cm³，依次装有二氧化碳吸收剂，碱石棉（4.15）或钠石灰（4.17）和高氯酸镁（4.20），用棉花塞住固定；
- 11 气泡计数器，内装硫酸（4.3）。

图2 重量分析—高温炉氧化法 TOC 测定仪器装置示意图

8.3 分析步骤

8.3.1 石英管的填充

在石英管的左边出口用一个 1cm 长的石英棉塞。立起石英管呈垂直方向，向石英管中依此装入 6cm 长的氧化催化剂（4.23）、1cm 长的石英棉塞、12cm 银丝网（4.22）和 1cm 长的石英棉塞，在装入催化剂后轻轻摇动使之弄结实。宽松地装入银丝网（4.22）。

石英管在长炉中的位置如图 2 所示。把长炉升到 $(500 \pm 20)^\circ\text{C}$ ，同时管子中通入氧气，氧气的流速控制在至少 7mL/min，30min 后仪器可用于碳的测定。

8.3.2 吸收管的准备

在 U 形管 10 中装入二氧化碳吸收剂，碱石棉（4.15）或钠石灰（4.17）和水分吸收剂（4.16），U 形管的磨口塞保持关闭直到管子安装到仪器上。在每次测定碳时，把吸收管放入干燥器中 10min，然后称量，精确至 0.0001g (m_5)。

8.3.3 测定

称取 0.4g 左右的石灰石试样 (m_4)，精确至 0.0001g，放入一个装有 5mL 水的聚乙烯塑料材料的器

皿中，如全氟烷氧树脂或聚四氟乙烯材料。器皿的直径约 8cm，高约 3cm。慢慢加入 10mL 盐酸（4.2）。在第一次剧烈反应后，把器皿放在表面温度 130℃ 的加热盘上加热直至完全蒸干。

让氧气通过石英管和干燥的吸收管 9 约 15min，气体流速至少 7mL/min。把已恒量的吸收管 10 装到仪器上，同时打开塞子。

在加热盘上，用聚四氟乙烯棒从器皿壁上搅碎试样残渣，并将残渣全部转移至铂皿上，并马上放到右边石英管的导入管，同时氧气继续通过管子，用胶塞关闭导入管。

将短炉移动到位置，加热到（900±25）℃，并在此温度下保持 15min，然后关上高温炉，让氧气通过管子 20min，关闭吸收管的塞子，放入干燥器中冷却 30min，然后称量，精确至 0.0001g（ m_6 ）。

同时进行空白试验。除不加入试料之外，采用完全相同的分析步骤，取相同量的试剂进行试验。计算时从测定结果中扣除空白试验值（ m_{02} ）。

8.4 结果的计算与表示

总有机碳的质量分数按式（2）计算：

$$TOC_2 = \frac{m_6 - m_5 - m_{02}}{m_4} \times \frac{12.01}{44.01} \times 100 = \frac{m_6 - m_5 - m_{02}}{m_4} \times 27.29 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

TOC_2 ——试样中总有机碳的质量分数，%；

m_5 ——吸收二氧化碳前的吸收管质量，g；

m_6 ——吸收二氧化碳后的吸收管质量，g；

m_4 ——试样的质量，g；

m_{01} ——空白试验值，单位为克（g）；

12.01——C 的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

44.01——CO₂ 的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

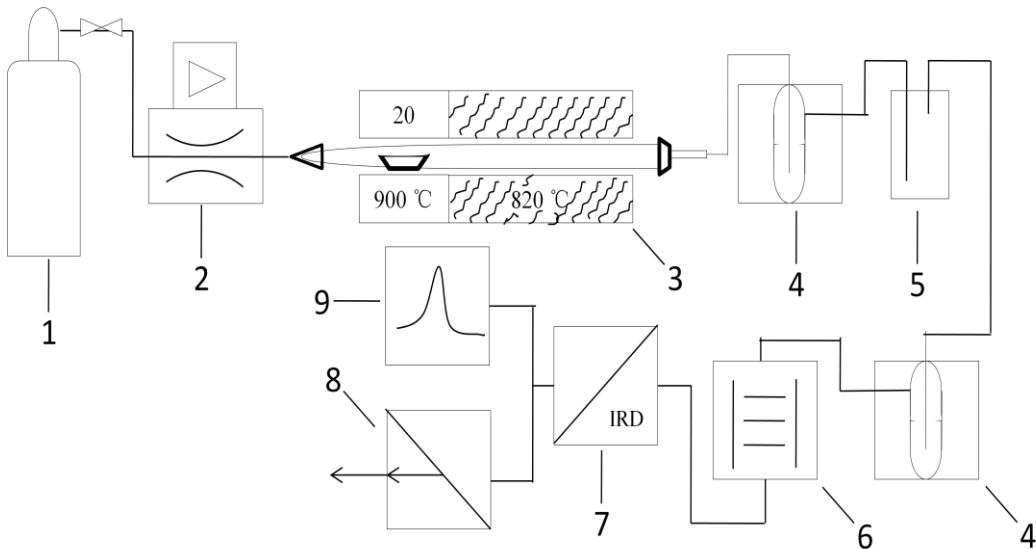
9 红外分析——高温炉氧化-碳硫测定仪（代用法）

9.1 方法提要

在约 130℃ 下用盐酸（4.2）驱除石灰石中的二氧化碳。把不溶渣转移至铂皿中，剩下的有机碳在约 900℃ 的氧气气氛中反应并在约 820℃ 铂催化剂上完全氧化，释放的二氧化碳被碳硫测定仪的选择性红外光谱探测器测定，通过色谱评价确定信号的量。

9.2 实验装置

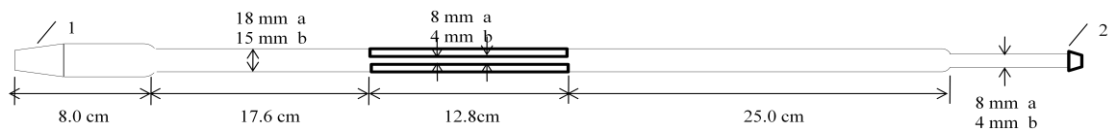
仪器装置示意图如图 3 所示。说明仪器和高温炉氧化红外线探测 TOC 的装置。加热盘或砂浴，可以控制 120℃～130℃。



- 1 氧气瓶，气的质量 99.995% (4.25)；
- 2 电子的质量流量控制器；
- 3 高性能电阻加热高温炉，左边可以返回来，带石英管，见图 4，装有铂皿和铂催化剂 (4.26)；
- 4 硫化氢吸收剂 (4.14)；
- 5 吸收塔，装有 Cl_2 和 HCl 吸收剂硝酸银溶液 (4.28)；
- 6 吸收塔，水分吸收剂高氯酸镁 (4.16)；
- 7 选择二氧化碳——红外探测器；
- 8 压力调节器；
- 9 色层分离评估。

图3 红外分析——高温炉氧化-碳硫测定仪的原理流程图

铂皿的尺寸大约是 8.0cm×1.0cm×1.0cm。为了避免两个加热带之间热解有机物质的冷凝，石英管的内径减小，如图 4 所示。



- 1 标准磨口连接 24/29
- 2 标准球面磨口连接 19/9
- a 外径
- b 内径

图4 高性能电阻加热炉的石英管

9.3 分析步骤

9.3.1 石英管的填充

用含铂（1%）氧化铝球（4.26）装入图 4 石英管的较长的通道。在靠着管子的较狭小的位置的导

出口用石英棉固定氧化铝球。

9.3.2 吸收塔的填充

用水分吸收剂高氯酸镁（4.16）填充吸收塔。用玻璃纤维塞住来固定和分离吸收剂。

9.3.3 调节

调节红外碳硫仪的两个通道，在零点时用氧气（4.25）而在校准点时用试验气体（4.24）。选择约 750mL/min 的流速，控制气体流速稳定在±0.5%。调节压力调节器至（1050±2）hPa。加热铂催化剂并维持在 820℃。在开始通氧气后启动高性能高温炉约 30s，在 2min 内加热铂皿从室温到（900±20）℃。保持炉温直至 CO₂ 信号已经回到基线。

9.3.4 清洗

在每批分析的开始，通过空白试验从系统中去除有机和碳材料的残渣。在分析使用前通过加热至红热来清洗铂皿。用水浸泡去除皿上的石灰石残渣，清理固体并用盐酸（4.20）煮沸。

9.3.5 校准

称取 0.0005g~0.17g 二水合草酸（4.29），精确至 0.0001g，放入一个器皿中，以适宜的方法选择物质的数量满足有规律的、独立的测量范围，把皿放入炉子中，然后开始运转，对每个通道应该完成至少 5 级校准，按照最小二乘法产生校准标准曲线，结果 R 的平方值（r²）应该≥0.995。计算斜率（b）和 Y 截距（a）用于(9.4)。

如果使用软件（就是用质量做线性回归）结果提供的其他回归函数更适合，用他们代替。变换校准函数至分析公式。如果软件结果自动完成，考虑到校准物质的碳含量使用计算系数 0.19055。

9.3.6 确认

在每批分析前通过试验一批校准标准物质来确认和控制校准函数。称取 0.0005g 二水合草酸(4.29)，精确至 0.0001g，放入一个器皿中，把皿放入炉子中，连接石英管到质量流程控制器上，然后开始分析，则 TOC 含量将在 18.5%~19.6%范围内（如相对误差 3%）。

9.3.7 测定

称取 1g 左右石灰石试样(m₇)，精确至 0.0001g，放入一个装有 5mL 水的聚乙烯塑料材料的器皿中，如全氟烷氧树脂或聚四氟乙烯材料。器皿的直径约 8cm，高约 3cm。慢慢加入 10mL 盐酸（4.2）。在第一次剧烈反应后，把器皿放在表面温度 120℃~130℃的加热盘上加热直至完全蒸干。让皿在干燥器中的氯化钙（4.30）上面冷却，用聚四氟乙烯棒从器皿壁上搅碎试样残渣，并将残渣全部转移铂皿上，并马上放到右边石英管的导入管，连接氧气管道，关闭高性能电阻炉，然后开始分析，运行时间 5min。

9.4 结果的计算与表示

总有机碳的质量分数按式（3）计算：

$$TOC_3 = \frac{\text{area} - a_1}{b_1 \cdot m_7} \times 19.055 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

TOC₃——试样中总有机碳的质量分数，%；

area——计算峰的面积，计数 \times 试样的 s ；

b_1 ——校准函数的斜率，计数 $\times s/g$ ；

a_1 ——校准函数的截距，计数 $\times s$ ；

m_7 ——试样的质量，g。

10 重复性限和再现性限

重复性限0.15%；

再现性限0.20%。
