

不同方法用于水泥中二氧化碳含量测定的比较分析

纪维霖*

(三明市检验检测中心, 三明 365000)

摘要:目的 本研究旨在系统对比碱石棉吸收称量法(国标法)、灼烧称量法与红外分析法在水泥二氧化碳含量测定中的适用性, 阐述其原理与操作特点, 并通过实验验证三种方法的复现性, 为水泥行业选择高效、准确的二氧化碳含量检测方法提供理论依据。**方法** 基于标准样品、水泥企业样品, 分别采用三种方法进行对比实验。**结果** 三种方法对标准样品测定结果表现出良好的复现性(绝对偏差 $< 0.35\%$), 精密度高(标准偏差 $< 1\%$)。但通过对比实际水泥样品(含已知石灰石掺量)的检测数据发现碱石棉吸收称量法与红外法的测定结果与理论掺比量具有良好复现性, 而灼烧称量法的实测值误差相对较大。适用场景存在差异, 碱石棉吸收称量法复现性好, 但流程繁琐, 试剂需求多, 损耗快; 红外分析法检测效率突出, 自动化程度高, 但设备成本较高; 灼烧称量法操作简便、成本低廉, 但易受样品中其他成分干扰。**结论** 红外法适用于大规模快速检测, 碱石棉吸收称量法适合仲裁分析, 灼烧法则可作为低成本实验室的补充方案。本研究为水泥企业依据检测需求选择方法提供了数据支撑。

关键词: 水泥; 二氧化碳测定; 碱石棉吸收称量法; 灼烧称量法; 红外分析法

0 引言

近年来, 我国对碳排放治理工作极为关注, 已将其纳入国家战略体系, 并通过构建系统性政策框架来推动各行业的节能减排工作, 要求水泥企业通过技术创新、优化生产工艺等手段逐步降低二氧化碳排放量, 以实现行业的可持续发展^[1]。为了有效监测和评估水泥行业的碳减排成效, 准确测定水泥产品中的二氧化碳含量成为一项至关重要的基础工作。2023年11月27日国家市场监督管理总局发布的新的《通用硅酸盐水泥》国家标准, 于2024年6月起实施且全文强制^[2]。该标准的实施进一步提高了对水泥质量的要求, 更严格地规范了水泥的生产过程各组分掺量。其中, GB 175—2023增加了型式检验和检验频次的要求以及判定规则, 这对于水泥组分的测定和质量把控具有极其重要的意义。水泥的组分测定是确保水泥质量符合标准的关键环节, 而二氧化碳含量作为水泥组分中的一个重要指标, 其准确测定对于判断水泥的质量和性能至关重要^[3]。

水泥中测定二氧化碳的方法有碱石棉吸收称量法(国标法)^[4]、灼烧称量法^[5]、红外分析法^[6]、自动光电滴定

法^[7]。本文通过对碱石棉吸收称量法(国标法)、灼烧称量法、红外分析法的系统比较, 详细分析三种方法的原理、操作步骤、准确性、精密度等关键要素, 为水泥行业在选择合适的二氧化碳测定方法时提供科学依据, 进而助力我国水泥行业在国家碳减排战略的推动下, 更加精准有效地开展节能减排工作, 实现绿色低碳发展。

1 材料与方法

1.1 实验耗材

磷酸(西陇科学股份有限公司, AR)、乙二醇(西陇科学股份有限公司, AR)、硫化氢吸收剂(国家水泥质量检验检测中心, AR, 粒度1~2.5 mm)、钠石灰(国家水泥质量检验检测中心, AR, 粒度2~5 mm)、碱石棉(国家水泥质量检验检测中心, AR, 粒度1~2 mm)、无水高氯酸镁(国家水泥质量检验检测中心, AR, 粒度0.6~2 mm)、碳酸钙基准试剂(国家水泥质量检验检测中心)、GSB 08-4136-2023普通水泥混合材掺加量标准样品(CO₂证书标准值: 2.01)、GSB 08-4137-2023矿渣水泥混合材料含量标准样品(CO₂证书标准值: 0.45)。

* 通信作者: 纪维霖, 助理工程师, 研究方向为水泥质量检测。E-mail: 394331449@qq.com

1.2 仪器与设备

万分之一电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、BL05-1 二氧化碳测定仪(国家水泥质量监督检验中心)、干燥器(天长市天沪分析仪器有限公司)、变色硅胶(青岛基亿达硅胶试剂有限公司)、带盖瓷坩埚(北京盛坤海利科技发展有限公司)、SX2-4-10Y 箱式电阻炉(上海实研电炉有限公司)、ICD22-1 型红外二氧化碳测定仪(国家水泥质量监督检验中心)。

1.3 实验方法

1.3.1 碱石棉吸收称量法

原理：水泥样品在与磷酸反应时，其中的碳酸盐会分解产生 CO_2 气体。将产生的 CO_2 气体通过一系列净化、干燥处理后，使其通过装有 CO_2 吸收剂的吸收管，二氧化碳被吸收后依照吸收管前后质量的变化来计算水泥样品中二氧化碳的含量。测定装置如图 1 所示^[8]，操作步骤如下。

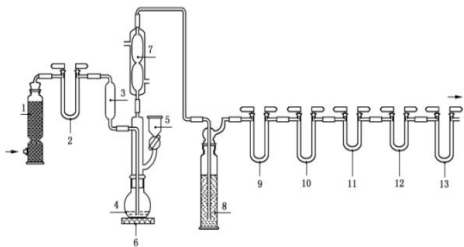


图 1 二氧化碳测定装置

(1)气密性检查。先用止水夹夹住进气口的橡胶管，关闭漏斗 5 的活塞。连接好相关设备，启动抽气泵，并将气体流速调节至 50~100 mL/min。在经过 1~3 min 的观察后，如果洗气瓶内的气泡每分钟少于 2 个，则表明该设备已达到气密性要求。否则重新检查直至装置满足气密性要求。

(2)去除装置中的二氧化碳和水分后，将 U11 和 U12 号管进行恒重处理。连接已清空的反应瓶，启动抽气泵，并将洗气瓶的流速控制在约 50~100 mL/min 之间(每秒产生 3 至 5 个气泡)。通气时间应持续超过 30 min。随后关闭抽气泵，取下 U11 和 U12 号管，并将其放置于干燥器中，在恒温条件下处理 10 min 后再进行称量。重新连接后再通空气 10 min，恒温 10 min 称量，直至 U11 和 U12 管连续两次称量结果小于 0.0010 g。

(3)样品测定。准确称取 1 g(精确到 0.0001 g)的水泥样品，并将其放置在反应瓶中，与分液漏斗相连接。在分液漏斗中加入 20 mL 磷酸溶液，缓慢滴入反应瓶中并在反应瓶中留有少量磷酸起液封作用，迅速连接好气体发生与净化装置，控制气体流速 50~100 mL/min，打开电炉加热

反应瓶至沸，并继续加热 5 min，关闭电炉，继续通空气 25 min 后关闭装置，取下 U11 和 U12 号管恒温 10 min 后分别称量，记录好 U11 和 U12 管增加质量并计算。同时不加样品进行空白实验，并在计算结果中扣除空白实验。

1.3.2 灼烧称量法

原理：水泥样品在高温灼烧条件下，其中的碳酸盐会分解产生二氧化碳气体逸出，通过灼烧前后样品质量的变化来计算水泥中二氧化碳的含量。操作步骤如下。

(1)精确称取 1 g 水泥样品(精确至 0.0001 g)，放置于已灼烧恒重的瓷坩埚内。盖上坩埚盖，注意留出适当缝隙。将坩埚放入箱式电阻炉，从低温开始灼烧，至 $(580\pm 25)^\circ\text{C}$ 下灼烧 2 h。取出坩埚，放入干燥器中，待冷却至室温后进行称量。重复灼烧操作，直至样品质量恒定，记录相关数据。再把上述样品放入 $(950\pm 25)^\circ\text{C}$ 箱式电阻炉中，灼烧 1 h 后取出放置于干燥器，冷却至室温后称量，反复灼烧至恒量并记录实验数据。

(2)矿渣硅酸盐水泥灼烧称量法。测定矿渣硅酸盐水泥中二氧化碳含量的方法需测定 $(950\pm 25)^\circ\text{C}$ 灼烧后水泥样品中三氧化硫含量以及未灼烧前水泥样品中三氧化硫含量差值。通过(1)步骤得出的值加上 0.8 倍三氧化硫差值。

1.3.3 红外分析法

原理：不同的分子会选择性地吸收特定波长红外光。在一定条件下，吸光度与浓度和光程成正比。通过测量红外光通过含有二氧化碳的气体前后的光强度变化得到吸光度，就可以计算出二氧化碳的浓度。操作步骤如下。

(1)空气平衡。打开气泵，连通仪器侧面管路，排出系统内 CO_2 气体。待仪表数值降低至 800 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$)后，连接好管路与分液漏斗，放入空反应瓶，关闭活塞，持续循环约 5 min^[9]。

(2)系统体积标定。称取 0.05~0.1 g(精确至 0.0001 g)碳酸钙基准试剂倒入反应瓶，加入搅拌子，在系统内输入称取的碳酸钙及含有二氧化碳质量对系统体积进行标定。依据红外法 CO_2 快速测定仪显示数值的变化，完成系统体积的计算。

(3)试样测定。准确称取 1 g 水泥试样(精确至 0.0001 g)倒入 100 mL 干燥反应瓶。加入 10 mL 乙二醇晃动使试样分散，放入磁力搅拌子。记录红外法 CO_2 快速测定仪初始数值。向分液漏斗加入 20 mL 磷酸，打开活塞让其缓慢流入反应瓶，留少量液封。15~20 min 后仪器自动停止，显示最大浓度值并完成计算。

2 结果与分析

通过三种方法分别对普通水泥、矿渣水泥混合材掺

加量标准样品进行 5 次测定分析, 实验结果如下图表 1、表 2; 同时对企业水泥样品进行 5 次测定(已知石灰石掺量), 结果如表 3。结果显示, 三种方法测定的 CO₂ 含量平均值与已知标准样品绝对偏差都在合理范围内, 低于国标法^[10]的再现性限要求(绝对偏差 < 0.35%), 测定结果表现出良好的复现性, 且精密度高(标准偏差 < 1%)。但在对水泥企业样品测定的结果中可以看出灼烧称量法的测定值相对于碱石棉吸收称量法和红外分析法测定值偏差相对较大。说明对实际样品测定过程中可能存在水泥样品中会有其他成分有相同的分解温度或者水泥样品中灼烧中存在其他反应影响测定结果。

表 1 普通水泥混合材掺加量标准样品测定结果
(标准值: 2.01%)

编号	CO ₂ 含量 /%		
	碱石棉吸收称量法	灼烧称量法	红外分析法
1	2.02	1.93	1.95
2	2.03	1.94	1.98
3	1.99	1.92	1.98
4	2.01	1.96	1.97
5	2.02	1.95	1.96
平均值	2.01	1.94	1.97
标准偏差	0.015	0.016	0.013
绝对偏差	0.00	-0.07	-0.04

表 2 矿渣水泥混合材料含量标准样品测定结果
(标准值: 0.45%)

编号	CO ₂ 含量 /%		
	碱石棉吸收称量法	灼烧称量法	红外分析法
1	0.42	0.42	0.44
2	0.48	0.43	0.47
3	0.46	0.44	0.49
4	0.43	0.43	0.44
5	0.45	0.45	0.44
平均值	0.45	0.43	0.46
标准偏差	0.024	0.011	0.023
绝对偏差	0.00	-0.02	+0.01

表 3 水泥样品测定结果(测定 5 次取均值)

方法	样品 CO ₂ 测定 均值 /%	CO ₂ 值换算 石灰石掺量 /%	实际石灰石 掺量 /%
碱石棉吸收称量法	2.23	4.4	
灼烧称量法	2.05	3.9	4.3
红外分析法	2.17	4.2	

3 讨论与结论

本文系统对比碱石棉吸收法(国标法)、红外吸收法与灼烧称量法在水泥二氧化碳含量测定中的适用性, 阐述其原理与操作特点, 通过测定数据可以看出三种测定方法均能满足日常水泥 CO₂ 含量的测定。但适用场景存在差异, 碱石棉吸收称量法复现性好, 但流程繁琐, 试剂需求多, 损耗快; 红外分析法检测效率突出, 自动化程度高, 但设备成本较高; 灼烧称量法在测定普通硅酸盐水泥时操作简便、成本低廉, 但易受样品中其他性成分干扰。综合表明, 红外法适用于大规模快速检测, 碱石棉吸收称量法适合仲裁分析, 灼烧称量法则可作为低成本实验室的补充方案。未来的研究可以进一步探索如何优化这三种方法, 提高其准确性、精密度以及拓展其适用范围, 以更好地适应水泥行业不断发展的需求。

参考文献

- [1] 李佳佳, 王鹏鑫, 杨婉童. “双碳”背景下制度安排对碳排放的影响[J]. 生态经济, 2025, (1): 60-69.
- [2] 中华人民共和国工业和信息化部. 通用硅酸盐水泥: GB 175—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
- [3] 李尘非, 郭猛, 刘波, 等. 水泥中组分用量对水泥性能和环境影响的研究[J]. 中国水泥, 2024, (S2): 35-37.
- [4] 朱林薇, 王长安, 于鸿雁, 等. 碱石棉吸收称量法测定水泥中石灰石组分的操作要点[J]. 中国水泥, 2024, (S2): 156-158.
- [5] 王瑞海, 张庆华, 王伟, 等. GB/T 12960《水泥组分的定量测定》的修订介绍[J]. 水泥, 2019, (S1): 56-58.
- [6] 刘波, 郭猛, 刘晓婧, 等. 红外二氧化碳测定仪使用过程中注意事项[J]. 中国水泥, 2024, (S2): 161-163.
- [7] 张艳, 郝辉, 刘晓艳. 碳硫光电分析仪-非水滴定法测定硅酸盐中 CO₂ 含量[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(1): 66-68.
- [8] 全国水泥标准化技术委员会(SAC/TC 184). 水泥组分的定量测定: GB/T 12960—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [9] 郭猛, 戴平, 王伟, 等. 红外法测定水泥生料中二氧化碳含量[J]. 中国水泥, 2022, (S1): 30-31.
- [10] 全国水泥标准化技术委员会(SAC/TC 184). 水泥化学分析方法: GB/T 176—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.