

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB37/T 4201—2020

水泥中氯离子含量快速筛查检测法

2020 - 11 - 10 发布

2020 - 12 - 10 实施

山东省市场监督管理局 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 试验仪器设备与材料 1

4 试样的制备 3

5 测定方法 3

6 结果判定 3

7 筛查结果报告单 4

8 重复性限和再现性限 4

附录 A（资料性附录） 水泥中氯离子灵敏度和检出限的测定方法 5

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省市场监督管理局提出、归口并组织实施。

本标准起草单位：山东省水泥质量监督检验站、山东山铝环境新材料有限公司、淄博鲁中水泥有限公司、蓬莱蔚阳水泥有限公司、山东鲁泰环保建材有限公司、山东崇正特种水泥有限公司、上海精谱科技有限公司、济宁海螺水泥有限责任公司、山东泰西水泥有限公司、安丘山水水泥有限公司、枣庄中联水泥有限公司。

本标准主要起草人：王华、刘玉兵、石东华、刘健、牟庆军、马丽、张晓阳、王会强、王兰章、陈保银、邵成功、刘护周、张思建、王志军、周建建、刘晓娟。

本标准首次发布。

水泥中氯离子含量快速筛查检测法

1 范围

本标准规定了通用硅酸盐水泥中氯离子含量的快速筛查检测法。

本标准适用于通用硅酸盐水泥中氯离子含量的快速筛查检测，其它品种水泥可参考执行。

水泥中氯离子含量快速筛查检测判定产品筛查结果不确定时，以GB/T 176标准所列的检测方法检测结果为准。

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，仅所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 175 通用硅酸盐水泥

GB/T 176 水泥化学分析方法

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

GB/T 15000.3 标准样品工作导则（3） 标准样品 定制的一般原则和统计方法

GB/T 15000.9 标准样品工作导则（9） 分析化学中的校准和有证标准样品的使用

JJF 1006 一级标准物质技术规范

3 试验仪器设备与材料

3.1 便携式X射线能量色散荧光分析仪（以下简称XRF能散仪）

风险提示：仪器中有高电压部分，其初级激发X射线会产生相当大的辐射剂量，有可能对使用者造成损伤。因此使用XRF能散仪应符合国家有关法规的规定，按照仪器厂家的安全说明进行操作。使用过程中严禁将XRF能散仪对准人体进行照射。

任何可用于本标准的XRF能散仪，至少需要满足以下条件：

- a) 氯离子检测的检出限应不大于0.010%，检出限测定方法按附录A进行。
- b) 氯离子检测的灵敏度应不小于100 cps/%，灵敏度测定方法按附录A进行。

3.2 压片机

压片机应保证所压样片的压强不小于30 MPa。

应配备一套压片装置（典型的压片装置如图1所示），所压样片的检测表面应能完全覆盖XRF能散仪的检测探头。

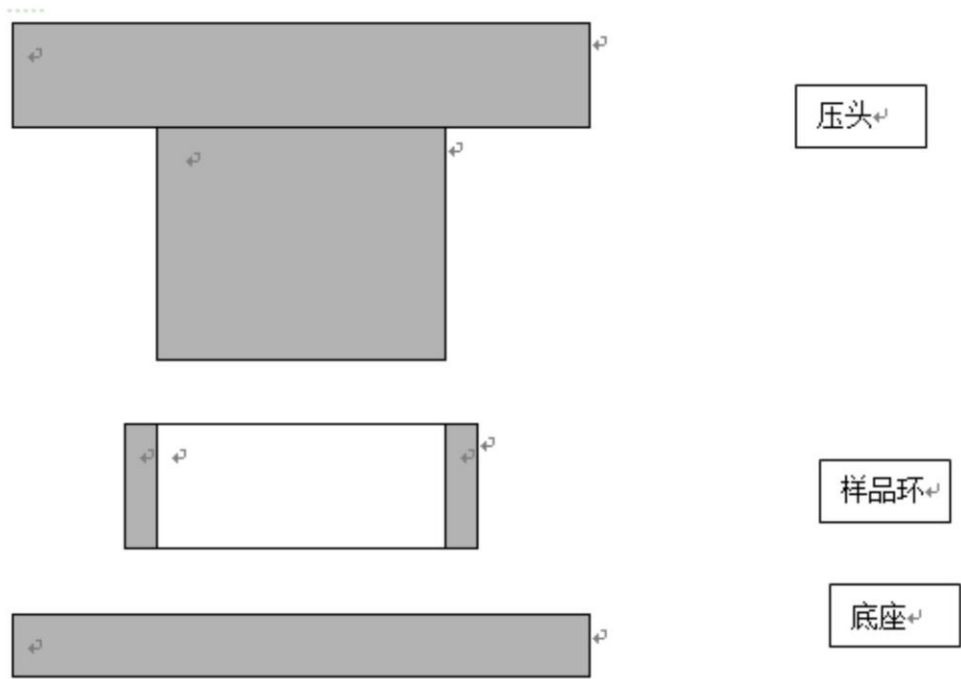


图1 典型的压片装置示意图

3.3 工作曲线的建立

3.3.1 校准样品的制备

使用不同品种的水泥、标准样品或标准物质，制备系列校准样品。

该系列校准样品的氯离子含量应覆盖GB 175规定的氯离子含量最高限量两倍以上浓度范围，且具有较均等的含量梯度。

样品的均匀性按GB/T 15000.3、GB/T 15000.9和JJF 1006检验。

此系列校准样品的数量应不少于6个。

3.3.2 校准样品的定值

将样品分发到不少于10个具备水泥中氯离子含量检测资质的实验室，按GB/T 176中规定的方法进行检测，采用稳健统计法计算出中位值，并以中位值作为该校准样品的公议值。

3.3.3 建立工作曲线

将校准样品按照4.2制备成n (≥6) 个校准样片，在选定的仪器工作条件下，对系列校准样片进行测定，将测得的氯离子谱线强度I_i与氯离子浓度C_i之间建立工作曲线。

工作曲线采用一元线性回归方程表示。

$C = k \times I + b$ (1)

其中：

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n C_i I_i - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n C_i) (\sum_{i=1}^n I_i)}{\sum_{i=1}^n I_i^2 - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n I_i)^2}$$
 (2)

$$b = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n C_i - k \sum_{i=1}^n I_i \right) \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C ——校准样品中的氯离子含量，%；

I ——样片的氯元素谱线强度，cps；

k ——斜率，%/cps；

b ——截距，%；

i ——工作曲线中校准样品的序号；

n ——工作曲线中校准样品的数量。

3.3.4 工作曲线的可靠性验证

选用有证水泥标准样品或标准物质，进行氯离子含量测定，绝对误差小于0.010 %时，判定该曲线可靠性合格。当工作曲线的可靠性验证不合格时，需重新建立工作曲线。

3.3.5 工作曲线的校准频次

校准频次为每年至少一次。

4 试样的制备

4.1 取样方法

在生产企业、经销商产品仓库或工地等场所的水泥取样按GB/T 12573进行，取样量约500 g。混匀后的样品提供给现场检验人员进行检测，剩余样品留存备查。

4.2 试验样片的制备

将样品环放到底座上，把样品装满样品环，再放置于压片机上，对准压头，以大于20 MPa压强将水泥样品压成片状，保压时间不少于30 s，得到一个具有光洁平整表面、无裂纹的带有样品环的样片。测量之前不可污染待测样片表面。

亦可选择使用硼酸为样片底座的方法压制样片，但试验样片制备必须与制作工作曲线时使用的制片方法一致。

5 测定方法

5.1 启动 XRF 能散仪，设定仪器工作条件（如检测时间、电压电流等），使其满足正常使用要求。

5.2 按 3.3.4 再次验证工作曲线的可靠性。当可靠性合格时，可开始检测。

5.3 将待检样品信息输入仪器。

5.4 将制备好的待检样片置于仪器的测定位置，开始检测。

5.5 每一样品的试验次数规定为两次，以两次结果的平均值表示测定结果。

5.6 试验结果以%表示，按照 GB/T 8170 进行修约，保留至小数点后第三位。

6 结果判定

- 6.1 当结果大于等于产品标准的（限定值+0.015）%时，判定产品筛查结果不合格。
- 6.2 当结果小于等于产品标准的（限定值-0.015）%时，判定产品筛查结果合格。
- 6.3 当结果在产品标准的（限定值 $\pm$ 0.015）%之间时，判定产品筛查结果不确定。

7 筛查结果报告单

筛查结果报告单至少应包括：被检单位、水泥品种等级、出厂编号、筛查人员、筛查执行单位、筛查时间、筛查结果等内容。

8 重复性限和再现性限

重复性限 $\leq$ 0.005%，再现性限 $\leq$ 0.010%。

附 录 A
(资料性附录)
水泥中氯离子灵敏度和检出限的测定方法

A.1 灵敏度测定方法

灵敏度由下式计算：

$$m = \frac{1}{k} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：
m ——氯元素灵敏度，cps/%；
k ——3.3.3中的斜率，%/cps。

A.2 检出限测定方法

选用一个氯离子含量小于0.01 %的水泥样品，用4.2方法制备一个水泥样片，重复测量11次以上，单次测定时间不大于100 s。记录单次测定结果的氯元素谱线强度*I_i*。检出限按下式计算：

$$LOD = \frac{3}{m} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：
LOD ——检出限，%；
I_i ——样品中氯元素测定总净记数，cps；
 $\bar{I}$ ——样品中氯元素测定总净记数平均值，cps；
n ——测定次数；
m ——氯离子测定的灵敏度，cps/%。
