

混凝土外加剂中氯离子和总碱量的测定

康桃英

(青海大学化工学院,青海 西宁 810016)

摘要:用氯离子选择电极法测定外加剂中氯离子含量,测定值与电位值之间的线性关系良好,回归系数高达 0.9986;以 FP-640 火焰光度计测定总碱量,方法简便、迅速、测定结果准确,实用性强。

关键词:外加剂;氯离子;总碱量;测定

中图分类号:TU528.042 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8996(2005)05-0036-03

Determination of chlorine ion and total base content in concrete admixture

KANG Tao - ying

(Chemical Engineering College, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: The content of chlorine ion and total base in concrete admixture was determined by chlorine ion choice electrode and flame photometry. The contents measured had good linearization with the voltages, the regression coefficient was 0.9986. This method is simple, quick, accurate and practical.

Key words: concrete admixture; chlorine ion; total base number; determination

在影响钢筋混凝土桥梁耐久性因素中,氯离子引起的钢筋锈蚀被排在首位。据报道^[1],1998 年美国桥梁维修费为 1 550 亿元,是这些桥梁初建费的 4 倍。据称,主要是化冰盐和海洋环境氯离子的侵蚀作用使钢筋发生腐蚀破坏。氯离子进入混凝土的途径有两条,一是“混入”,如掺用含氯盐的外加剂,使用海沙、施工用水含氯盐,在含盐环境中拌制、浇注混凝土等;二是“渗入”,环境中的氯盐通过混凝土的宏观、微观缺陷,渗入到混凝土中并到达钢筋表面^[2]。钢筋混凝土桥梁的耐久性问题已成为当今世界的重大问题,我国正处于公路建设的高潮期,又存在广泛的氯离子腐蚀环境,重视氯离子对钢筋腐蚀危害、探讨预防措施十分必要。因此迅速、准确地测定混凝土外加剂中氯离子和总碱量的含量有积极意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

1.1.1 仪器 pH-S-2C 酸度计;氯离子选择电极;217 双盐桥饱和甘汞电极(外盐桥为 0.1mol/L KNO₃ 溶液);PXS-450 型离子计(以上仪器均为上海大普仪器有限公司产);磁力搅拌器;甘汞电极;FP-640 火焰光度计(上海分析仪器总厂生产)。

1.1.2 试剂

(1) 氯化钠标准储备液(0.1mol/L):准确称取 0.5846 g 氯化钠(A.R)(预先在 250~350 ℃ 烘箱内烘 2 h,冷却),定容在 100 mL 容量瓶中,摇匀。使用时再稀释至所需的工作液。

(2) 氯化钠、氯化钾标准溶液:精确称取已在 130~150 ℃ 烘过 2h 的氯化钾 0.7920 g 及氯化钠 0.9430 g,置于烧杯中,加水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,转移至干燥的带盖

收稿日期:2005-04-05

基金项目:国家 863 计划“高海拔、高寒地区抗盐泽建材技术研究”项目(2002AA335020)

作者简介:康桃英(1964—),女,陕西渭南人,讲师。

的塑料瓶中。此标准溶液每毫升相当于氧化钾及氧化钠 0.5 mg。

(3) HCl(1+1);NH₃·H₂O(1+1)。

(4) 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB):称取 4.20 g NaNO₃(A. R)溶于小烧杯中,用浓硝酸调至溶液 pH=4,定溶在 1 000 mL 容量瓶中,摇匀。

(5) (NH₄)₂CO₃ 溶液:10%(W/V)。

(6) 甲基红指示剂 0.2%(W/V)乙醇溶液。

(注:本实验中的试剂均为分析纯,水为蒸馏水或同等程度的水)

1.2 外加剂 pH 测定

1.2.1 溶液的配制 将 1#、2#、3# 试样分别配制成 1%、5% 浓度的外加剂溶液。

1.2.2 酸度计的校正 将已在蒸馏水中浸泡 24 h 的玻璃电极和甘汞电极夹在电极夹上,并将两支电极的引出线接好,用所需的标准缓冲液校正。

1.2.3 试样 pH 测定结果见表 1。

表 1 不同浓度外加剂溶液的 pH 测定值

样品	浓度(%)	测定值	平均值	相对标准偏差		
1#	1	3.55	3.48	3.57	3.53	1.3
	5	4.14	4.08	4.16	4.13	1.0
2#	1	3.51	3.43	3.54	3.49	1.6
	5	4.14	4.08	4.16	4.13	1.0
3#	1	10.45	10.50	10.58	10.51	0.6
	5	10.74	10.69	10.80	10.74	0.5

1.3 外加剂中 Cl⁻ 离子含量的测定

1.3.1 方法 氯离子选择电极的感应膜是由 AgCl - Ag₂S 组成,对于 Cl⁻ 在 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ mol/L 有线形关系^[3],将指示电极和参比电极插入一系列含有不同浓度的待测离子的标准溶液(试样溶液)中,并在其中加入一定量的总离子强度调节缓冲溶液(标准液和样液应加入相同成分和容量的 TISAB 液,TISAB 与标准液或样液按 1:4 体积配成测量液),测定所组成的各个电池的电动势,并绘制 E_{电池} - lgC_i 或 E_{电池} - pCl 曲线^[3],即利用标准曲线法可测定试样中的氯离子含量。

1.3.2 标准曲线绘制 用氯化钠标准储备液(0.1mol/L)配制 10⁻²mol/L、10⁻³mol/L、10⁻⁴mol/L 的工作溶液,顺序编号,按 1.3.1 中的方法,按浓度由小到大的顺序,在磁力搅拌器的搅拌下,测定稳定的电位值 E,结果见表 2。并绘制 E_{电池} - pCl 标准曲线,建立回归方程。见图 1。

表 2 Cl⁻ 标准溶液测定值

编号	Cl ⁻ 浓度(mol/L)	pCl	E(mv)
1	1.0 × 10 ⁻¹	1.00	56.3
2	1.0 × 10 ⁻²	2.00	110.7
3	1.0 × 10 ⁻³	3.00	167.8
4	1.0 × 10 ⁻⁴	4.00	215.3

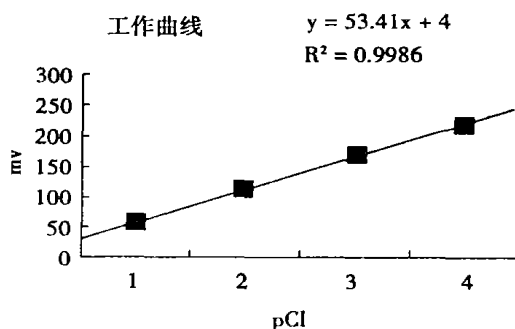


图 1 Cl⁻ 标准曲线

1.3.3 样品的测定 准确称取一定量的样品,溶解在小烧杯中并加入同样比例的 TISAB 溶液,定容在 100 mL 容量瓶中,按 1.3.1 中的方法,测定电位值 E,结果见表 3。

表 3 Cl⁻ 测定结果

样 品	样品质量 (g)	E (mv)	pCl	Cl ⁻ (mol/L)	Cl ⁻ 含量 (%)	相对标准偏差 (RSD) %
1 #	1.0005	177.1	3.24	5.89×10^{-4}	0.21	3.2
2 #	1.0010	202.6	3.71	1.98×10^{-4}	0.07	5.4
3 #	1.0045	126.9	2.30	5.02×10^{-3}	1.77	2.4

1.4 外加剂中总碱量的测定

1.4.1 实验方法 试样用约 80 的热水溶解,以氨水分离铁、铝;以碳酸钙分离钙、镁。滤液中的碱(钾和钠),采用相应的滤光片,以 FP-640 火焰光度计测定^[4]。

1.4.2 试样处理 准确称取一定量的试样置于 150 mL 的瓷蒸发皿中,用 80 左右的热水润湿并稀释至 30 mL 置于电热板上蒸发,保持微沸 5 min 后取下,冷却,加 1 滴甲基红指示剂,滴加氨水(1+1),使溶液呈黄色;加入 10 mL 碳酸铵溶液,搅拌,置于电热板上加热并保持微沸 10min,用中速滤纸过滤,以热水洗涤,滤液及洗液盛于容量瓶中,冷却至室温,以盐酸(1+1)中和至溶液呈红色,然后用水稀释至 100 mL,摇匀,用火焰光度计测定。

1.4.3 测定结果 首先将空白溶液进样,调节“低标”旋钮使仪器显示的钾、钠均为 0.0;然后将含氧化钠、氧化钾 6 mg/100 mL 的标准溶液进样,调节“高标”旋钮使仪器显示一定值。反复两次,见读数基本不变,方可进行样品的测试。结果见表 4。

表 4 外加剂总碱度测定结果

样 品	W(g)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	总碱量 (%)
1	0.2043	1.04	9.04	9.72
2	0.2007	0.97	9.27	9.90
3	0.2049	0.22	10.35	10.49

总碱度的计算公式为:总碱量 % = 0.658 × K₂O % + Na₂O %。

2 结果分析

(1) 用氯离子选择电极法测定外加剂中氯离子含量具有灵敏度高、简便、迅速等优点。

(2) 工作曲线图表明,测定值与电位值之间的线性关系良好,回归系数高达 0.9986。

(3) 各样品根据回归方程能准确地计算离子的含量: $Y = 53.41X + 4$, X 为 pCl 值, Y 为测定电位值 E(mv)。将所测样品的电位值 E(mv) 代入 $Y = 53.41X + 4$ 中,即可计算出 pCl 值。

(4) 用氯离子选择电极法测定外加剂中氯离子含量时,应加入与标液同样比例的 TISAB 溶液,然后按 1.3.1 方法测定。

(5) 用 FP-640 火焰光度计测定 K₂O %、Na₂O %,方法简便、迅速、测定结构准确,实用性强。

参考文献:

- [1] 王绍东,黄煜镔,王 智,等.水泥组分对混凝土固化氯离子能力的影响[J].硅酸盐学报,2002,(6):570-574.
- [2] 郑晓燕,于 芳,吴文清,等.氯离子对钢筋混凝土桥梁的危害与防护[J].华东公路,2003,(2):36-39.
- [3] 赵士铎.定量分析简明教程[M].北京:中国农业大学出版社,2001.234-235.
- [4] 华东理工大学分析化学教研室编.分析化学[M].北京:高等教育出版社,1995.274-275.

(责任编辑 陈 军)