

水泥混凝土中微量氯化物的测定

郑京平^①

(福建省测试技术研究所 福州市北环中路 61 号 350003)

摘要 本文提出用稀硝酸浸提样品中氯化物,用氢氧化钠调节溶液至碱性,加过氧化氢,加热、过滤分离去除干扰离子。在硝酸介质中,通过比浊法测定水泥混凝土中微量氯化物。本法检出限为 $0.305\mu\text{g}/25\text{mL}$,线性范围在 $2.0\text{--}60\mu\text{g}/25\text{mL}$,方法回收率在 $97.2\%\text{--}101.4\%$ 之间。结果表明,该法具有仪器简单,结果准确,无毒,对环境保护等优点。

关键词 混凝土,比浊法,氯化物。

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)05-1070-05

1 前言

普通水泥混凝土是一种用途广泛的建筑材料,通常氯化物含量很低,一般都不予测定。但由于在混凝土的施工过程中,有时需要加入少量的氯化物作为促凝剂或早强剂。当氯化物加入量超过一定值时,会引起混凝土中钢筋的锈蚀,严重时会造成混凝土崩裂,给工程质量埋下隐患,所以必须严格控制。现在几乎所有国家在有关水泥标准中都对氯化物进行了限定要求,只有这样才能确保工程的质量和长期稳定性。因此,对氯化物的测定成为水泥化学分析中的一项重要内容。

根据 JC 476-2001 混凝土膨胀剂中氯的测定是采用 JC/T 420-1991^[1]水泥原料中氯的化学分析方法,该方法是通过蒸馏分离-汞盐滴定测定水泥原料中的氯。其要点是用规定的蒸馏装置在 $170\text{--}280^\circ\text{C}$ 温度梯度下,以磷酸和过氧化氢分解试料,以净化空气做载体,进行蒸馏,氯化物以氯化氢形成蒸出,用 0.1mol/L 的硝酸做吸收液。蒸馏完毕后,在 $75\%(V/V)$ 乙醇介质中,在 pH 值为 3.5 左右,以二苯偶氮碳酰肼为指示剂,用硝酸汞标准滴定溶液进行滴定,终点为樱桃红色。此法不足之处是需要配制一套较复杂的专用的氯化物蒸馏装置,组装、清洗较繁琐,而且滴定剂硝酸汞剧毒,即不利于操作人员的健康,也不利于环境保护。为此建立操作简单、快速、准确、无毒、环保的方法以适应市场的需求是十分必需的。本法研究建立了一种用稀硝酸浸提样品中氯化物^[2],用氢氧化钠调节溶液至碱性,加入过氧化氢溶液,加热、过滤分离去除干扰离子,在微酸性的硝酸介质中,加入硝酸银溶液,使氯离子与银离子生成难溶的氯化银。当氯离子含量较低时,在一定时间内,氯化银呈乳白色胶状悬浮体,使溶液混浊,通过比浊法^[3]测定水泥混凝土微量氯化物含量,其测试结果令人满意,此方法也适用于水泥原料中氯的化学分析。

① 联系人,电话: (0591) 87814374; E-mail: zff19910513@sina.com

作者简介: 郑京平(1961—),女,福州市人,工程师,主要从事化学分析工作。

收稿日期: 2006-06-16; 接受日期: 2006-07-11

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

DU 650 单光束扫描型紫外可见分光光度计(美国贝克曼公司); AE-240 电子天平(瑞士梅特勒公司)。

(1+1) (V/V) 硝酸溶液(分析纯); 40% (W/V) NaOH 溶液(分析纯); 30% H₂O₂ 溶液(分析纯); 0.1 mol/L 硝酸银溶液(分析纯): 称取 17g 硝酸银, 用水溶解, 置于 1L 棕色容量瓶中用水稀释至刻度, 摇匀; 氯标准储备液: 准确称取 0.1648g 经 550℃灼烧过 2h 的氯化钠(优级纯)于 500mL 烧杯中, 加入 200mL 水溶解, 移入 500mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 0.2mg 氯; 氯标准使用液: 移取 10.00mL 氯标准储备液于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 20μg 氯。实验用水均为蒸馏水。

2.2 实验方法

2.2.1 校准曲线的绘制

分别吸取含有 0.00、2.00、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0μg 氯的标准使用液, 置于 25mL 的比色管中。加入(1+1) 硝酸溶液 1mL 酸化试液, 边摇动边加入 1mL 0.1 mol/L 硝酸银溶液, 立即用蒸馏水稀释至 25mL, 摇匀, 放置 12min, 以蒸馏水为参比, 用 1cm 石英皿在波长 360nm 处进行比浊测定, 绘制校准曲线。

2.2.2 样品的测定

(1) 准确称取样品 4—6g, 置于 100mL 烧杯中, 加入 25mL H₂O 及 2mL (1+1) 硝酸溶液, 使溶液呈酸性, (用广泛 pH 试纸测试, 若溶液不显酸性, 需补加硝酸至溶液显酸性为止, 此时 pH 值应 ≤2)。搅拌混匀后全部转入 50mL 比色管中, 用适量的水清洗烧杯, 用蒸馏水定容至 50mL, 摇匀后静置分离不溶物。

(2) 吸取上述清液 25.0mL 置于 50mL 比色管中, 加入 2mL 40% NaOH 溶液使溶液呈碱性 (pH 值 > 10), 加入 1—3mL 30% H₂O₂ 溶液混匀, 放置 2min 后, 于沸水浴上加热煮沸至无小气泡产生为止, 此时溶液为无色, 沉淀显白色。冷却至室温, 加水定容至 50mL, 摇匀, 静置分层或用中速滤纸干过滤。

(3) 取上清液或取中间滤液 5.0—10.0mL (根据样品中氯化物含量而定) 于 25mL 比色管中, 加入 6 滴(1+1) 硝酸溶液调节溶液至中性, 再加(1+1) 硝酸溶液 1mL 酸化试液, 边摇动边加入 1mL 0.1 mol/L 硝酸银溶液, 立即加入蒸馏水稀释至 25mL, 摇匀, 放置 12min, 以蒸馏水为参比, 用 1cm 石英皿, 在波长 360nm 处测定其吸光度。

2.2.3 结果计算

由待测样品的吸光度, 在校准曲线上查出相对应的氯化物 μg/25mL 数, 按下式公式便可计算出样品中氯化物的含量。

$$\text{氯化物(以 Cl}^{-}\text{计), \%} = C \times 50 \times 50 \times 10^{-4} / m \times V = \frac{C \times 10^{-4}}{\frac{m}{50} \times \frac{25}{50} \times \frac{V}{25}}$$

式中: m ——样品重量, g; C ——从校准曲线上查得氯化物的含量, μg/25mL; V ——比浊分析时取样体积, mL。

3 结果与讨论

3.1 反应条件选择

3.1.1 测定波长的选择

比浊分析的基本原理是,当光线通过含有微小悬浮质点的悬浮液时,其中一部分光被悬浮体所吸收,一部分光被悬浮体所散射,而剩下的光则透过悬浮溶液。在一定条件下,当悬浮物中质点的数目愈多,也即悬浮体的“浓度”愈大时,则透过光愈弱,散射光则愈强。因此,如使被测物质与一定试剂作用而形成一种难溶的悬浮体,即可根据测量或比较光线在通过悬浮液时透射或散射光的强度来确定悬浮体的“浓度”。

按实验方法,分别对不同浓度的氯化物标液、试剂空白溶液在 300—600nm 波长范围内进行扫描,结果见图 1。由紫外可见吸收光谱图表明,在 352—600nm 处均有吸收,且呈线性关系。由于入射光的波长愈短,则散射光的强度就愈大,即吸光度 A 就愈大,所以应选用短波长为宜。因此,选 360nm 作为测量波长。

3.1.2 静置时间的选择

氯化银悬浊液随放置时间而逐渐凝聚,氯离子的浓度愈大,凝聚的速度亦愈快。因此在测定过程中,就要求在相同的时间内完成校准曲线与试样溶液的测定。笔者以本测试方法标准最大量 $60\mu\text{g}/25\text{mL}$ 氯化物为基础做实验,试验表明,在上述规定的测定条件下,静置时间为 10min 测试吸光度最大,12—25min 吸光度略有减少,但变化不大,故选择静置时间为 12min 开始测试,25min 内完成测定,便能获得重现性良好的分析结果。详细数据见表 1。

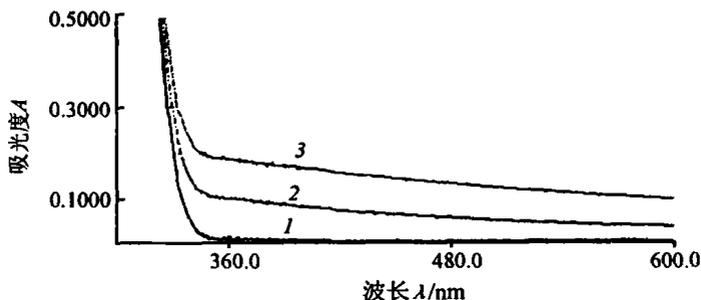


图 1 不同浓度氯化物紫外可见吸收光谱

1——试剂空白溶液; 2—— $40.0\mu\text{g}/25\text{mL}$ 氯化物; 3—— $100\mu\text{g}/25\text{mL}$ 氯化物。

表 1 静置时间与吸光度 A 值的关系

时间 t (min)	5	8	10	12	14	16	18	20	23	25	30	35	40
吸光度 A	0.1650	0.1680	0.1691	0.1660	0.1657	0.1654	0.1650	0.1650	0.1647	0.1643	0.1619	0.1599	0.1563

3.1.3 硝酸银试剂用量的选择

笔者以本测试方法 $40\mu\text{g}/25\text{mL}$ 氯化物标准为基础做实验,试验表明,在上述规定的

测定条件下,加入的不同体积的 0.1mol/L 硝酸银溶液,由表 2 可知,当硝酸银溶液加入量为 1mL 时,吸光度 A 值最大,所以选择加入 1mL 0.1mol/L 硝酸银溶液量为宜。

表 2 硝酸银试剂用量与吸光度 A 值的关系

硝酸银溶液 V (mL)	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
吸光度 A	0.1016	0.1033	0.1085	0.1083	0.1053	0.1049

3.1.4 比浊法测定时溶液酸度的选择

笔者以 20 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 氯化物标准为基础, 在上述规定的测定条件下, 加入不同体积(1+ 1) 硝酸溶液, 从表 3 得知, 加入 0.5—1.5mL 硝酸溶液, 吸光度基本不变。在此酸度范围内对氯化物的测定几乎没有影响, 故选择加入 1.0mL(1+ 1) 硝酸溶液为宜。

表 3 硝酸试剂用量与吸光度 A 值的关系

硝酸溶液 V(mL)	0.5	0.8	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
吸光度 A	0.0610	0.0613	0.0614	0.0615	0.0683	0.0725	0.0748

3.2 方法的相关性和检测范围

在优化的实验条件下, 校准曲线按本法测定, 数据见表 4, 以吸光度 A 值对氯化物含量作图, 得回归方程 $A = 0.00250C$ ($\mu\text{g}/25\text{mL}$) + 0.0117, 相关系数 $r = 0.9995$, 表明氯化物浓度在 2.0—60 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内与吸光度 A 值之间呈良好的线性关系, 服从比耳定律, 结果见图 2。

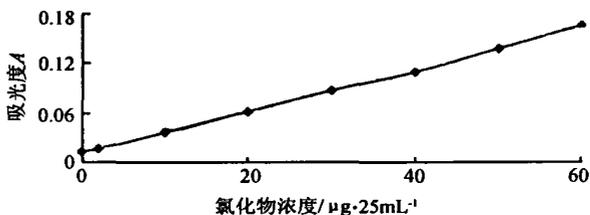


图 2 氯化物的校准曲线

表 4 标准系列测定结果

标准溶液浓度($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	0.00	2.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0
吸光度 A	0.0134	0.0168	0.0363	0.0614	0.0867	0.1085	0.1367	0.1643

3.3 方法检出限

连续测定空白吸光度 20 次, 吸光度值见表 5, 在置信度为 90% 时, 取置信系数 $K = 3$, 据上述线性方程, 其校准曲线斜率 $S = 0.00250$, 则相对应的分析物浓度作为方程的检出限 $D \cdot L = KSD/S = 3 \times 0.000254/0.00250 = 0.305 \mu\text{g}/25\text{mL}$ 。

表 5 空白 20 次平行测定结果

吸光度值					平均值	标准偏差(SD)
0.0134	0.0136	0.0139	0.0136	0.0134	0.0137	0.000254
0.0134	0.0141	0.0139	0.0136	0.0136		
0.0139	0.0136	0.0139	0.0139	0.0136		
0.0141	0.0141	0.0139	0.0134	0.0134		

3.4 方法准确度

为了确证分析结果的可靠性, 了解试样中有无干扰物质存在, 应用本法对样品进行加标回收实验, 结果见表 6, 由表 6 可知, 本法回收率在 97.2%—101.4% 之间, 平均回收率为 99.0%, 认为共存物质构成干扰已消除。

表 6 加标回收率测定结果

样品名称	本底值(μg)	加入标样量(μg)	测定值(μg)	回收值(μg)	回收率(%)	平均回收率(%)
膨胀剂	11.80	10.00	21.77	9.97	99.7	
膨胀剂	11.80	20.00	31.62	19.82	99.1	
粉煤灰	22.18	10.00	31.96	9.78	97.8	99.0
矿渣粉	30.46	10.00	40.18	9.72	97.2	
矿渣粉	30.46	20.00	50.75	20.29	101.4	

3.5 方法精密度

取 3 种不同样品, 每种样品平行测定 5 次, 结果见表 7, 从测定结果可以看出, RSD 均 < 5%, 表明平行样测定有较好的重现性。

表 7 平行样品测定结果

样品名称	测定值					平均值	RSD (%)
	(μg)						
膨胀剂-1	0.0022	0.0024	0.0023	0.0022	0.0022	0.0023	3.87
粉煤灰-1	0.0044	0.0043	0.0044	0.0049	0.0045	0.0045	4.67
矿渣粉-1	0.0180	0.0182	0.0194	0.0178	0.0188	0.0184	3.53

3.6 干扰物质的消除

水泥混凝土及水泥原料中化学成分复杂, 主要含有 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 、 SO_3 、 TiO_2 、硫化物。用比浊法测定样品中微量氯化物时, 样品中共存阳离子除 Fe^{3+} 在硝酸介质中显黄色而干扰测定外, 其他阳离子均无影响, 可加入 40% NaOH 将溶液调至 pH 值 > 10, 产生氢氧化铁沉淀过滤分离, 再将滤液用硝酸酸化, 然后进行测定, 这样即可消除 Fe^{3+} 的干扰。水泥样品中共存阴离子除硫化物可与硝酸银溶液中的银离子在弱酸性介质中生成硫化银沉淀, 严重干扰测定, 造成正误差。排除方法是在碱性介质中, 加入适量的 30% 过氧化氢溶液, 摇匀放置 2min 后, 在沸水浴中加热煮沸至无小气泡产生, 以除去过量的过氧化氢溶液, 此时, 样品中硫化物被氧化成硫酸根, 而硫酸根不干扰测定。若滤液加硝酸银溶液后仍产生黄色沉淀, 说明硫化物未除干净, 应继续添加 30% 过氧化氢溶液, 重复以上步骤, 直至滤液加硝酸银溶液无黄色沉淀产生为止。

3.7 方法对比试验

本实验对水泥膨胀剂、矿渣粉、粉煤灰采用相同的前处理, 按比浊法与硝酸汞滴定法进行测定, 从表 8 可以看出 2 种分析法测得氯化物的相对平均偏差均 < 5%, 说明 2 种方法测定结果相吻合, 无显著性差异, 本法准确可靠。且比浊法设备简单, 无需复杂

表 8 不同分析方法对水泥原料中氯化物的测定结果

样品名称	比浊法 Cl ⁻ (%)	硝酸汞滴定法 Cl ⁻ (%)	方法的相对平均偏差 (%)
膨胀剂	0.0023	0.0025	4.17
粉煤灰	0.0045	0.0048	3.26
矿渣粉	0.0184	0.0191	1.86

专用的氯化物蒸馏设备, 所用试剂无毒、环保、安全, 能满足基层单位测定要求。

4 结论

用稀硝酸浸提样品中氯化物, 通过比浊法测定水泥混凝土中微量氯化物含量, 实验结果表明, 氯化物浓度在 2.0—60 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ 范围内与吸光度呈良好的线性关系, 方法回收率在 97.2%—101.4% 之间, 检出限为 0.305 $\mu\text{g}/25\text{mL}$, 相对标准偏差 $\text{RSD} < 5\%$, 证明该方法具有仪器简单, 检测试剂无毒、环保的特点。结果准确可靠, 令人满意, 具有一定的实用价值, 值得推广。

参考文献

- [1] 中华人民共和国行业标准. 水泥原料中氯的化学分析方法[S]. JC/T 420-1991. 北京: 中国标准出版社, 1991-03-19.
- [2] 中华人民共和国国家标准汇编. 混凝土外加剂匀质性试验方法[S]. GB/T 8077-2000. 北京: 中国标准出版社, 2002-12-18.
- [3] 中华人民共和国国家标准汇编. 化学试剂 氯化物测定通用方法[S]. GB/T 9729-1988. 北京: 中国标准出版社, 1988-06-20.

Determination of the Trace Chloride in the Cement Concrete

ZHENG Jing-Ping

(The Academy of Testing Technology of Fujian, Fuzhou 350003, P. R. China)

Abstract The chloride was separated from the sample by diluted nitric acid, then sodium hydroxide was added to adjust the solution to be alkaline, followed with the addition of hydrogen oxide and heating. The interference ions were removed by filtration. In the medium of nitric acid, the trace chloride in the cement concrete was determined by turbidimetry. The detection limit is 0.305 $\mu\text{g}/25\text{mL}$ in the linear range of 2.0—60 $\mu\text{g}/25\text{mL}$. The recovery is 97.2%—101.4%. The method is simple and innocuous.

Key words Concrete, Method of Turbidimetry, Chloride.