

# 全自动电位滴定法测定混凝土中酸溶氯离子含量

吴双九 徐晓云 杨 竞

(中冶集团建筑研究总院建筑工程检测中心,北京 100088)

**摘要** 采用全自动电位滴定仪测定混凝土中氯离子含量,研究了实验相关影响因素。实验结果表明,pH值和 $\text{AgNO}_3$ 溶液浓度对试验结果无显著影响,在水溶液中加入乙醇有利于提高终点电位突跃,该方法加标回收率为96.9%~98.7%,测量结果的相对标准偏差为2.74% ( $n=6$ )。

**关键词** 混凝土 氯离子 自动电位滴定法

混凝土中氯离子是诱发钢筋锈蚀的一个主要因素,以游离形式存在的氯离子在混凝土孔液中浓度达到一定程度时会对钢筋造成腐蚀<sup>[1]</sup>。现代建筑业的发展需要快速准确地测定混凝土中氯离子含量,以实现对混凝土耐久性的有效评价和钢筋锈蚀的有效防护和适时修复<sup>[2]</sup>。

氯离子的化学测定方法一般均采用 $\text{AgNO}_3$ 标准溶液滴定,通常混凝土中氯离子含量为微量,手工滴定过程中滴定速度、摇动程度、终点的观察、读数等都可能给结果带来误差。电位滴定取代化学滴定避免了指示剂的干扰、减小了手工滴定的操作误差,可以利用电位的突跃判定终点,结果重现性好,准确度高。现行的国家标准中仅GB/T 50344—2004《建筑结构检测技术标准》附录C《混凝土中氯离子含量测定》中规定采用电位法测定混凝土中氯离子含量,但该方法所采用的电位计、银电极及饱和甘汞电极较全自动电位滴定仪在精度和自动化程度上有较大差距<sup>[3]</sup>。近年来全自动电位滴定仪测定铁矿石、化肥、土壤及污水中氯离子应用报道较多<sup>[4-7]</sup>,但在测定混凝土中氯离子含量方面报道很少。

笔者采用全自动电位滴定仪测定混凝土中酸溶氯离子含量,研究探讨了pH值、 $\text{AgNO}_3$ 溶液浓度及乙醇加入量等因素的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

自动电位滴定仪:785通用型,复合银电极,附带Metrodata VESUV 3.0软件,瑞士万通公司;

电子天平:AB-104S型,瑞士梅特勒公司;

超纯水机:UPH+UPR型,成都优普公司;

$\text{AgNO}_3$ 标准溶液:0.020 76 mol/L;

无水乙醇:分析纯;

$\text{HNO}_3$ 溶液:分析纯,浓度为65%~68%;

NaCl标准溶液:0.02 mol/L;

实验用水为超纯水。

### 1.2 样品制备

将混凝土试样(芯样)破碎,剔除石子,将试样缩分至30 g,研磨至全部通过80  $\mu\text{m}$ 的筛,用磁铁吸出试样中的金属铁屑,试样置烘箱中于105~110℃烘至恒重,取出后放于干燥器中冷却至室温。

### 1.3 实验方法

称取2.000 g试样,放入250 mL锥形瓶中,加25 mL水分散试样,加入10 mL的 $\text{HNO}_3$ 水溶液及50 mL水,盖上塞子后剧烈振摇3~4 min(或在烧杯中加热近沸,并保温10~15 min),用快速定性滤纸过滤,滤液接收于250 mL烧杯(锥形瓶)中,同时应处理试剂空白。将滤液用全自动电位滴定仪进行滴定,以复合银电极指示电位,用 $\text{AgNO}_3$ 滴定液滴定至终点,所得结果即为滴定液消耗总体积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH值的影响

实验用 $\text{HNO}_3$ 溶液来调节被测溶液的pH值,试验表明,当pH 1.92~4.85时,滴定的准确度不受影响,试验结果列于表1。从表1可以看出,pH值的变化对滴定终点电位突跃及滴定结果影响不大。

表1 pH值对滴定结果的影响

pH	1.92	3.10	4.85
$\text{AgNO}_3$ 滴定量/mL	0.581	0.612	0.598
$\text{Cl}^-$ 含量/%	0.049	0.052	0.051

### 2.2 $\text{AgNO}_3$ 溶液浓度的影响

实验考察了 $\text{AgNO}_3$ 浓度的改变对测定结果的影响,试验结果见表2。由表2可以看出, $\text{AgNO}_3$ 浓度的改变对试验滴定结果无显著影响。 $\text{AgNO}_3$ 浓度的

改变直接影响其滴定用量,由于试验所采用的全自动电位滴定仪滴定管绝对误差可达到 $0.02\text{mL}$ ,因此对试验结果影响不大。但随着 $\text{Cl}^-$ 质量分数的变化, $\text{AgNO}_3$ 浓度应作相应调整,因为如果 $\text{Cl}^-$ 质量分数较大, $\text{AgNO}_3$ 浓度过低就会导致滴定液用量较大,一方面浪费 $\text{AgNO}_3$ 溶液,另一方面若超过滴定管容积,易造成计量误差;当 $\text{Cl}^-$ 质量分数较小时,若 $\text{AgNO}_3$ 浓度过高就会导致用量过少即达终点,也易造成计量误差。

表2  $\text{AgNO}_3$ 浓度对滴定结果的影响

$\text{AgNO}_3$ 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.02076	0.01249	0.001975
$\text{AgNO}_3$ 滴定量/ $\text{mL}$	0.575	0.994	6.212
$\text{Cl}^-$ 含量/%	0.053	0.055	0.054

### 2.3 乙醇加入量的影响

混凝土中氯离子含量通常比较低, $\text{AgCl}$ 在 $25^\circ\text{C}$ 水中溶解度为 $1.93\text{ mg/L}$ ,不溶于乙醇,乙醇的加入可以降低 $\text{AgCl}$ 的溶解度。通过试验发现,加入乙醇有利于提高终点电位突跃,降低检出限,提高检测准确性,同时不会影响终点 $\text{AgNO}_3$ 消耗量。试验滴定曲线如图1所示,由图1可知,加入乙醇后,电位滴定曲线较水溶液中突跃更加明显,且随着乙醇加入量的增加,突跃也有提高。乙醇加入量对测量结果的影响如表3,由表3可以看出,乙醇加入量的改变对测定结果几乎没有影响。

表3 乙醇加入量对滴定结果的影响 %

加入乙醇的百分比	混凝土中氯离子含量
0	0.592
30	0.608
50	0.610
66	0.605

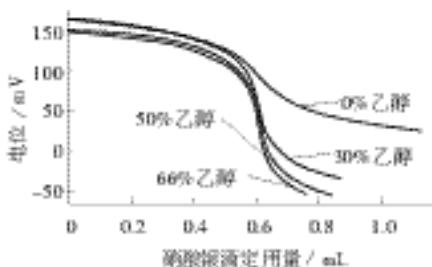


图1 不同乙醇加入量下的滴定曲线

### 2.4 回收试验

使用本方法对混凝土中氯离子含量进行了测定,并在样品中准确加入氯离子标准溶液进行了回收试验,结果列于表4。从表4可知,氯离子的加标回收率为 $96.9\% \sim 98.7\%$ ,说明测定结果准确、可靠。

靠。

表4 回收实验结果

氯离子测定值/ $\text{mg}$	$\text{Cl}^-$ 加入量/ $\text{mg}$	测得总量/ $\text{mg}$	回收率/%
19.6	2.92	22.47	98.3
19.6	5.84	25.26	96.9
19.6	8.76	28.25	98.7

### 2.5 重复性实验

从混凝土样品处理后的溶液中分取出6份溶液,分别用全自动电位滴定仪进行测定,得到的氯离子含量及结果统计见表5。测量结果的相对标准偏差为 $2.74\%$ 。实验结果表明,该方法重复性好。

表5 重复性实验结果 %

测定值	平均值	RSD
0.049 0.051 0.047 0.048 0.049 0.049	0.049	2.74

### 2.6 干扰离子

滴定反应的干扰主要来自于样品中能与 $\text{AgNO}_3$ 反应的离子,如 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 及 $\text{S}^{2-}$ 等离子都会对测定产生干扰。在混凝土中可能存在部分 $\text{S}^{2-}$ ,由于在样品前处理中加入 $\text{HNO}_3$ 溶液将硫化物氧化成硫酸盐,可以消除其干扰。

### 3 结语

采用全自动电位滴定法对混凝土中氯离子含量进行了大量实验,研究了相关的影响因素,该方法避免了分析人员的主观因素和操作技术引起的误差。试验结果表明该方法准确度高、重复性好,同时能够极大提高分析效率。该方法可以替代传统手动滴定及GB/T 50344-2004附录C《混凝土中氯离子含量测定》方法测定混凝土中氯离子含量,为混凝土耐久性评价提供可靠的数据。

### 参考文献

- [1] 王绍东,黄煜镁,王智.水泥组分对混凝土固化氯离子能力的影响[J].硅酸盐学报,2000,28(6):570-574.
- [2] 成立.混凝土中氯离子含量的测定[J].荆门职业技术学院学报,2006,21(6):5-7.
- [3] GB/T 50344-2004 建筑结构检测技术标准 附录C 混凝土中氯离子含量测定[S].
- [4] 王虹,李权斌,马德起.电位滴定法测定铁矿石中水溶性氯化物含量[J].化学分析计量,2006,15(1):43-44.
- [5] 魏红兵,李权斌,王向东.自动电位滴定法测定化肥中氯离子含量[J].磷肥与复肥,2005,20(2):67-68.
- [6] 孙又宁,余梅玲.自动电位滴定法测定肥料和土壤中氯离子含量[J].中国土壤与肥料,2007(2):75-77.
- [7] 肖学喜.自动电位滴定法测定炼油工业污水中的氯离子[J].化学分析计量,2007,16(5):26-28.

## DETERMINATION OF ACID - SOLUBLE CHLORIDE ION IN CONCRETE BY AUTOMATIC POTENTIOMETRIC TITRATION

Wu Shuangjiu, Xu Xiaoyun, Yang Jing

(Construction Engineering Test Center of Central Research Institute of Building and Construction, MCC Group, Beijing 100088, China)

**ABSTRACT** Acid-soluble chloride ion content in concrete was determined by automatic potentiometric titrator, and the influence factors of the method were studied. The detection results indicated that pH and the concentration of AgNO<sub>3</sub> had non-significant influence on the titration result, and the titration curve jump was enhanced in water-ethanol solvent. The recovery was 96.9%~98.7%, and the relative standard deviation of detection results was 2.74% (*n*=6). The measurement method has high accuracy and good repeatability.

**KEYWORDS** concrete, chloride ion, automatic potentiometric titration

### 英国科学家从中药中挖掘新疗法

据英国《泰晤士报》网站16日报道,一个为期两年的中英科技合作项目将于本月正式开始。主持这个项目的英国一流干细胞科学家斯蒂芬·明格博士将前往中国上海,将英国研究阿耳茨海默氏病的科学家和中国研究人员召集在一起,希望能够从中医药中挖掘出治疗该病症的新药物。

明格说,假如这一项目能够成功,中药可能会给我们提供一些以前从未接触过的药物。英国阿耳茨海默氏病研究机构负责人丽贝卡·伍德也认为,从中药中寻求可能的治疗方法将会开辟治疗的新途径。

近年来,中国政府斥资研究从中药中提取常规药物。明格说,中国一直致力于这方面的研究,并拥有专门研究中药的国家实验室。他指出,从中药中提取常规药物不容易。因为每个中药方都含有很多味中药,很难确认是其中一味中药发挥了作用,还是几味中药的联合作用。此次研究工作从确定一个可能有疗效的药方开始。科学家们将利用现代科技和排除法,对中药方中每一味中药的疗效进行测试,去除没有效果的药物,直到药方中只剩下几种化学成分。

明格表示,对于英国科学家而言,中西方科学合作是推动科学进步的重要途径。他认为,以体内能量流动、阴阳平衡等为基础的中医体系能够促进以论据为基础的西方医学的发展。

(仪器信息网)

### REACH限制名单草案再添7种物质

日前,欧洲化学品管理署(ECHA)继2008年将15种物质被列入首批REACH高关注名单(SVHC)后,公布了首批需ECHA授权才能使用的物质名单草案。根据该草案,7种物质首先被列入了清单(附件XIV)。

被列入清单的7种物质分别为:5-叔丁基-2,4,6-三硝基间二甲苯(二甲苯麝香)、短链氯化石蜡(SCCPs, C10~C13)、六溴环十二烷(HBCDD)和所有有关联的主要非对映异构体、邻苯二甲酸双(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)以及4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)。根据REACH法规,企业如果要使用进入授权名单的物质,就必须申请许可。申请者必须论证物质使用风险可以充分控制,或是社会经济利益超过使用风险,且没有替代物和相应的替代技术。

ECHA表示,他们是根据产品的固有特性、用途和批准

用量来评估是否将这些化学品列入REACH限制清单的。各利益相关方必须于2009年4月14日对磋商作出回应,ECHA将于2009年6月1日之前确定优先列表。ECHA还建议,授权申请应当在以上物质进入REACH附件XIV后24~30个月期间提交。这些物质进入名单之后,42~48个月后将不再继续使用。

(林)

### 中国传感器市场稳中有升后续发展被看好

传感器作为现代科技的前沿技术,被认为是现代信息技术的三大支柱之一,也是国内外公认的最具有发展前途的高技术产业。在国内有自动化方面的专家指出,传感器技术直接关系到我国自动化产业的发展形势,认为“传感器技术强,则自动化产业强”。由此可见传感器技术对自动化产业乃至整个国家工业建设的重要性。尽管受到金融风暴的影响,但工业及信息化部2008年1~9月的数据统计依旧显示,我国的传感器市场呈现出逆势增长的态势。而最近几年,中国的传感器年度销售平均增长也达到了39%。近年来,世界传感器市场也在以持续稳定的增长之势向前发展,Intechno咨询公司估计全球的3000多家传感器制造商在2008年的总销售额将超过500亿美元,而到2010年将增长到600亿美元以上,这对于传感器厂商来说意味着巨大的商业机遇。

市场竞争将更加激烈,世界传感器市场依然保持着稳步发展的态势,1998年到2003年之间的年平均增长率为5.3%。根据相关部门的调查,2005~2008年的年平均增长率略为下降,减去传感器成本的下降及一些尚不可知的新应用领域的出现,可达4.5%。众多传感器制造商在接受记者的采访时均表示,与去年相比,传感市场的竞争进一步加剧。图尔克(天津)传感器有限公司市场技术部产品经理兼技术支持主管杨德友表示,目前传感器市场正进入到一个“百家争鸣”的时期,随着市场的逐渐开放和中国投资环境的改善及全球经济的进程加快,各国的传感器厂家纷纷进入中国市场,这就加剧了市场的竞争。

我国传感器技术有待提高,虽然我国的传感器市场发展很快,但我国本土传感器技术与世界水平相比仍存在很大差距。这种差距一方面表现为传感器在感知信息方面的落后,另一方面则表现为传感器自身在智能化和网络化方面的技术落后。在高科技技术上,中国的传感器厂商仍有很长的一段路要走。

(林)