

# 水泥基材料氯离子测试方法评价研究

毕文彦<sup>1a,3</sup>, 万剑峰<sup>1b</sup>, 管学茂<sup>1a,c</sup>, 廖虎<sup>2</sup>, 宗文英<sup>1a</sup>, 马亚芬<sup>1a</sup>, 蒋荣立<sup>3</sup>

(1. 河南理工大学 a 物理化学系, b 机械学院, c 材料学院, 河南 焦作 454000;

2. 内蒙古黄陶勒盖煤炭有限责任公司 世林化工分公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017312;

3. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 氯离子是影响水泥基材料耐久性的重要因素之一, 准确测量氯离子浓度, 是研究水泥基材料固化氯离子能力的基础. 水泥基材料中的掺合料在酸溶时有难溶絮状物质生成, 此物质对氯离子有一定的吸附性, 导致氯离子测量难度增加. 基于此通过实验研究不同测量方法对水泥基材料中氯离子的测量效果. 实验分析表明: 电位滴定法可以避免人为因素的影响, 在保证电极正确处理和仪器定期校准的情况下, 测试准确度较高, 重复性较好, 佛尔哈德法, 滴定终点明显, 而且滴定准确度高, 但操作复杂, 可直接用于小批量滴定分析; 莫尔法操作简单但准确度不高; 氯化银比浊法步骤多且准确度低, 但适合快速批处理.

**关键词:** 莫尔法; 佛尔哈德法; 氯化银比浊法; 电位滴定法; 评价

**中图分类号:** TQ124.4

**文献标志码:** A

水泥基材料中的游离氯离子含量偏高会对钢筋造成损害<sup>[1-3]</sup>, 氯离子来源于混凝土伴合物组分和外界环境渗入. 准确测量氯离子浓度能有效评价水泥基材料的组成、掺合料的比例以及外加剂的种类对外掺氯离子固化能力的大小, 以准确衡量水泥基材料固化氯离子能力.

目前国内外测量氯离子方法众多, 缪海琼<sup>[4]</sup>根据人眼判断会对氯离子测量造成误差, 从而改进测量方法, 安泰莹等<sup>[5]</sup>对比多种测量方法认为电位滴定法效率高, 可避免人工操作产生的误差. 蔡芳等<sup>[6]</sup>采用数学统计方法确定电位滴定法克服主观性更有优势. 以上方法都未考虑水泥基材料本身具有固化氯离子的作用, 在测量过程中, 生成的难溶絮状物会影响氯离子测量结果. 采用已知浓度的氯离子溶液进行实验, 将已知浓度与测量浓度进行对比, 评价佛尔哈德法、莫尔法<sup>[7]</sup>、氯化银比浊法<sup>[8]</sup>、电位滴定法 4 种方法的去水泥基材料影响的能力.

## 1 氯离子浓度测定方法

### 1.1 佛尔哈德法

水泥酸溶后, 加入一定量的  $\text{Ag}^+$  标准溶液定量生成氯化银沉淀, 过量  $\text{Ag}^+$  以铁铵矾作为指示剂, 用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液回滴, 滴定终点由  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  络离子的红色指示.

### 1.2 莫尔(Mohr)法

$\text{Cl}^-$  与  $\text{Ag}^+$  反应可生成白色的氯化银沉淀, 由于用  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  作为指示剂, 因此又称莫尔(Mohr)法. 反应方程式如下:

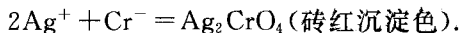


收稿日期: 2014-11-20; 修回日期: 2015-05-06.

基金项目: 国家自然科学基金(21101059; 51272068).

作者简介: 毕文彦(1978-), 女, 河南南阳人, 河南理工大学讲师, 博士生, 主要从事应用化学研究. E-mail: bwyan99@yeah.net.

通信作者: 管学茂(1965-), 男, 湖北荆州人, 河南理工大学教授, 博士生导师, 主要从事高强、高性能混凝土研究与应用. E-mail: guanxuemaoh@hpu.edu.cn.



滴定剂为  $\text{AgNO}_3$  溶液, 将从白色混浊液到红色的变化作为滴定终点.

### 1.3 氯化银比浊法

水泥酸溶后将溶出的氯离子转移到溶液中, 加入过量的  $\text{AgNO}_3$ , 得到白色悬浊液, 水泥的氯含量越高, 则  $\text{AgCl}$  沉淀越多, 悬浊液的吸光度越大. 测定试液的吸光度, 对比标准曲线, 可以得到试液中的氯离子浓度, 进而得到水泥中的氯含量.

### 1.4 电位滴定法

用  $\text{AgNO}_3$  电位滴定法测定水泥熟料中的氯, 在等当点前滴入  $\text{AgNO}_3$ , 生成氯化银沉淀, 两极间电势变化缓慢, 当等当点时, 氯离子全部生成氯化银沉淀, 再滴加少量  $\text{AgNO}_3$ , 会引起电势急剧变化即为滴定终点, 根据达到滴定终点时消耗掉的硝酸银的量计算氯离子含量.

$$c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3, \text{S}} \times 35.435 / V_0$$

式中  $c_{\text{Cl}^-}$  —— 单位体积试样溶液中的总氯离子量, mg/ml;

$V_0$  —— 所取试样体积, ml;

$c_{\text{AgNO}_3}$  —— 滴定试样所用硝酸银的摩尔浓度, mol/L;

$V_{\text{AgNO}_3, \text{S}}$  —— 滴定试样所用硝酸银的体积, ml.

## 2 实验设计

### 2.1 试样的制备

本实验测定试样组成设计如表 1 所示.

表 1 试样组成

1#	纯水泥
2#	90%水泥+10%硅灰
3#	90%水泥+10%矿渣
4#	90%水泥+10%高岭土
5# 5#	9.90%水泥+10%粉煤灰

按 9:1 的比例称取纯水泥和外加剂 5.0 g, 用 100 ml 2 mol/L 的氯化钠溶液浸泡两天后, 用硝酸溶解进行测试.

## 3 实验结果及分析

### 3.1 测量结果

用 4 种方法测试氯离子浓度时, 试样的溶解方法完全相同.

为了便于分析和比较, 将测试样品中氯离子的浓度转化为单位体积样品溶液所含氯的质量. 从表 2 中可以看出, 分别取一定量溶液用莫尔法、佛尔哈德法、氯化银比浊法、电位滴定法测定溶液氯含量. 表 2 为氯离子实验测定及分析结果. 比较 4 种测量方法的相对标准差, 大小顺序为: 电位滴定法 < 佛尔哈德法 < 莫尔法 < 氯化银比浊法, 表明电位滴定法测量结果最稳定, 抗干扰能力最强.

### 3.2 误差分析

莫尔法步骤简单, 试验条件要求不高, 但是由于指示剂铬酸钾的用量不好控制,  $\text{CrO}_4^{2-}$  的颜色会影响滴定终点的观察; 过多会使终点提前, 而用量过少会引起终点后移, 本试验取用 3% 的  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  作为指示剂, 在中性或偏碱性条件下滴定. 氯化银比浊法, 酸度过高产生正误差, 碱性过高可能会析出氧化银无法进行滴定. 另一方面氯化银悬浊液随放置时间增长会逐渐凝聚, 同时降低了测定的可靠性. 加入聚乙烯醇可以使准确度提高, 但是加入的聚乙烯醇只有在合适的条件下才能使氯化银浊液稳定, 故对测定条件要求比较严格. 实验过程中由于温度、波长、加入药品量等要求条件较多且影响较大, 加上人为因素的影响使本实验做起来比较烦冗, 而且与佛尔哈德法相比精度稍差, 但该方法适用于批量测试. 虽然用佛尔哈德法也有人为因素误差, 但

其用铁铵矾( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ )作指示剂,适合于在酸性溶液中,而所测试样刚好是在酸性介质中,无需中和滴定,减少了指示剂显色引起的误差;佛尔哈德法滴定所生成的  $\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}$  络离子使溶液显红色,终点明显且直观. 滴定溶液中能与  $\text{Ag}^+$  离子生成沉淀的离子有很多. 在水泥基材料中主要存在  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子等,其它离子含量极小或几乎不存在,可以不必考虑. 由于  $\text{AgCl}$ 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  的溶度积常数  $K$  ( $18\text{ }^\circ\text{C} \sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) 分别为  $1.4 \times 10^{-16}$ 、 $1.8 \times 10^{-10}$ 、 $1.4 \times 10^{-5}$ <sup>[9]</sup>,因此溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  不会对  $\text{AgCl}$  沉淀产生干扰,只有  $\text{PO}_4^{3-}$  会干扰  $\text{AgNO}_3$  的滴定. 但水泥基材料试样是在硝酸介质中进行滴定的, $\text{PO}_4^{3-}$  不会对  $\text{AgNO}_3$  产生干扰,这是由于酸效应使  $\text{PO}_4^{3-}$  主要以  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  形式存在,不与  $\text{Ag}^+$  生成  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  沉淀. 因此佛尔哈德法可避免这些离子的干扰,提高了准确度. 电位滴定法虽然测试时间较长,实验数据分析计算要求较高,但是测试自由氯离子精度很高,测试水泥基材料中的氯离子也比较准确.

表2 氯离子的测试结果

测试方法	编号	水泥类型	测试氯离子总量/mg	已知氯离子总量/mg	相对标准差
莫尔法	1#	100%纯水泥	16.22	14.20	0.080
	2#	90%水泥+10%硅灰	14.94	14.20	
	3#	90%水泥+10%矿渣	14.02	14.20	
	4#	90%水泥+10%高岭土	14.52	14.20	
	5#	90%水泥+10%粉煤灰	16.69	14.20	
佛尔哈德法	1#	100%纯水泥	14.43	14.20	0.019
	2#	90%水泥+10%硅灰	13.85	14.20	
	3#	90%水泥+10%矿渣	13.94	14.20	
	4#	90%水泥+10%高岭土	13.73	14.20	
	5#	90%水泥+10%粉煤灰	13.96	14.20	
氯化银比浊法	1#	100%纯水泥	13.62	14.20	0.093
	2#	90%水泥+10%硅灰	10.57	14.20	
	3#	90%水泥+10%矿渣	13.79	14.20	
	4#	90%水泥+10%高岭土	12.08	14.20	
	5#	90%水泥+10%粉煤灰	12.85	14.20	
电位滴定法	1#	100%纯水泥	70.21	71.00	0.015
	2#	90%水泥+10%硅灰	67.24	71.00	
	3#	90%水泥+10%矿渣	68.83	71.00	
	4#	90%水泥+10%高岭土	68.92	71.00	
	5#	90%水泥+10%粉煤灰	68.83	71.00	

### 3.3 回收率

图1为同种水泥用不同测试方法进行测定的回收率情况对比,五种水泥基材料(1# 100%纯水泥、2# 90%水泥+10%硅灰、3# 90%水泥+10%矿渣、4# 90%水泥+10%高岭土、5# 90%水泥+10%粉煤灰)的回收率都随测试方法的依次改变(莫尔法、佛尔哈德法、电位滴定法、氯化银比浊法)而逐渐减少,总体趋势基本一致. 莫尔法测定结果偏大,其他滴定法测定结果偏小. 但是降低的幅度又不尽相同. 对于3#样品(水泥+10%的矿渣),4种方法降低的幅度最小而且回收率几乎都在1的附近,说明矿渣对氯离子测量的影响最小. 而掺同样量粉煤灰的水泥基材料变化趋势最大,说明粉煤灰对氯离子测定的影响最大. 水泥基材料各组分对测量结果的影响顺序从小到大依次是矿渣<高岭土<硅灰<水泥<粉煤灰. 4种方法中电位滴定法,回收率都在0.97附近,说明电位滴定法测定水泥中氯离子总量准确性较好,而且各种外加剂对电位滴定法的测量结果影响不大,测量结果比较稳定. 图1表明水泥基材料的组成不同吸附作用不同,对不同测量方法的干扰不同.

图2表示同一种方法测定不同氯离子的回收率的对比. 从图中可以看出不同外加剂对测量结果的影响幅度不同,但大体趋势相似. 氯化银比浊法对氯离子总量的测定结果受外加剂种类的影响最大,而电位滴定法受外加剂种类的影响最小. 外加剂种类对氯离子测定的结果的影响幅度从大到小:3氯化银比浊法>1莫尔法>2佛尔哈德法>4电位滴定法;测量准确度的高低顺序:2佛尔哈德法>4电位滴定法>1莫尔法>3

氯化银比浊法.

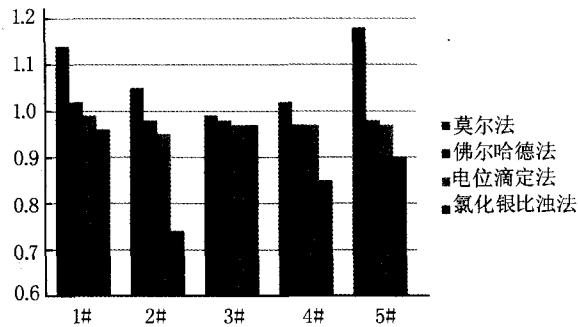


图1 同一种水泥不同测定方法的对比

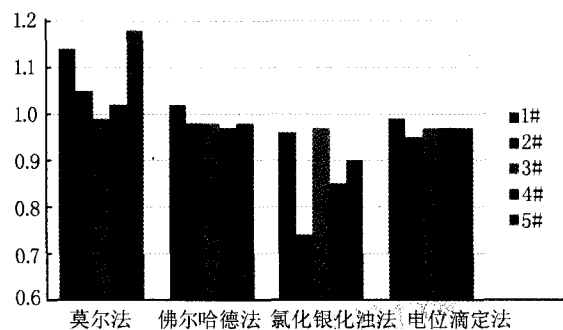


图2 同一种方法测定不同水泥氯离子总量回收率对比

## 4 结 论

对比研究不同水泥基材料对不同氯离子测量方法测定氯离子结果的影响,有以下结论:

(1) 电位滴定法测量值比实际的偏小,相对误差最小,去水泥基材料影响的能力最强,准确度较高(回收率 $>95\%$ ),略低于佛尔哈德法.

(2) 佛尔哈德法测量值分布在实际值的两侧,相对标准差高于电位滴定法,准确度相对最高(回收率 $>97\%$ ),但操作复杂,人为因素影响较大,适合小批量滴定分析.

(3) 莫尔法操作简单,现象明显直观与佛尔哈德法相同,但测量精度不足,特别是在 $100\%$ 水泥和 $90\%$ 水泥+ $10\%$ 粉煤灰情况下.

(4) 氯化银比浊法步骤较多,单个样品操作起来时间较长,因此在实验室小批量测试不宜采用此法,但是如果样品批量比较大,需要快速批处理时可考虑此法,还须注意仅在1# $100\%$ 纯水泥和 $90\%$ 水泥+ $10\%$ 矿渣时有 $95\%$ 以上准确度.

## 参 考 文 献

- [1] Arya C, Newman J B. An assessment of four methods of determining the free chloride content of concrete [J]. Materials and Structures, 1990, 23(5): 319-330.
- [2] Hope B B, Page J A, Poland J S. The determination of the chloride content of concrete [J]. Cement and Concrete Research, 1985, 15(5): 863-870.
- [3] Jan B. Blast furnace slag cement for durable marine structure [C]. Association of the Netherlands cement Industry, Netherlands, 1998.
- [4] 缪海琼. 影响海砂氯离子测定精度的因素分析及改进 [J]. 浙江建筑, 2011, 28(9): 58-63
- [5] 安泰莹. 氯离子测定方法研究进展 [J]. 河南化工, 2013, 30(3): 8-11.
- [6] 蔡芳, 鞠兴文, 古风才. 氯离子测定方法的比较与评价 [J]. 天津化工, 2010, 24(1): 48-52.
- [7] 武汉大学主编. 分析化学实验 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [8] GB/T 9729—1988, 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]. 北京: 中华人民共和国化学工业部, 1988, 06-

20.

[9] 复玉字. 化验员实用手册[M]. 北京:化学工业出版社,1999:21-31.

## A New Evaluation for Measuring Methods of Chloride Ion Combined In Cement based Materials

BI Wenyan<sup>1a,3</sup>, WAN Jianfeng<sup>1b</sup>, GUAN Xuemao<sup>1c</sup>, LIAO Hu<sup>2</sup>,  
ZONG Wenying<sup>1a</sup>, MA Yafen<sup>1a</sup>, Jiang Rongli<sup>3</sup>

(1. a School of physics and chemistry; b School of Mechanical and Power Engineering, c School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;

2. Shilin Chemical Company, Inner Mongolia Huangtaolegai coal co., LTD., Ordos 017312, China;

3. College of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** Chloride is one of the important factors that affect the durability of cement-based materials. Accurate measurement of chloride ion concentration is important for researching the ability of chloride ion binding in cement-based materials. When cement-based materials was dissolved in acid solution, insoluble flocculent substances may generate which can adsorb some chloride ions and increase the difficulty of accurate measuring chloride ions. Based on this, different measurement methods were adopted for cement-based materials to evaluate the measure effect of chloride ion by experiments. Experiment results show that potentiometric titration is able to avoid the influence of human factors, the accuracy is higher and the repeatability is better, in the case of the electrode was treatment correctly and the instrument was periodic calibration. The titration end point of Volhard method is clear, and the test result is accurate, but the operation is complexity and just suitable for small batch titration analysis. Operation of Mohr method is relatively simple, but the accuracy is not very high. Measurement process of turbidimetry is complex and the accuracy is lower, but it is suitable for handled in batch.

**Keywords:** Mohr method; Volhard method; turbidimetry; potentiometric titration; evaluation