

# 硫酸盐侵蚀混凝土内部 硫酸根离子浓度测试方法

赵顺波<sup>1</sup>, 陈记豪<sup>1</sup>, 高润东<sup>2</sup>, 李庆斌<sup>2</sup>

(1. 华北水利水电学院土木与交通学院, 河南 郑州 450011;  
2. 清华大学水科学与工程国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要:**在总结现有测试方法的基础上, 经过实试验证, 提出遭受硫酸盐侵蚀后混凝土由表及里分层硫酸根浓度的一套测试方法。该方法通过钻取芯样、分层切片并研磨成粉末, 精确称量粉末制成试样, 然后用改进的硫酸钡重量法测定各试样中硫酸根离子含量, 从而测得混凝土受硫酸盐侵蚀后由表及里的硫酸根离子浓度分布情况和腐蚀深度, 为研究硫酸盐侵蚀混凝土机理研究提供了测试方法。

**关键词:**混凝土; 硫酸盐侵蚀; 硫酸根离子含量; 试样制备; 改进的硫酸钡重量法

**中图分类号:** TQ111.14; TU502.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-9592(2008)03-0031-03

## Measurement of Sulfate-ion Content in Concrete Attacked by Sodium Sulfate

Zhao Shunbo<sup>1</sup>, Chen Jihao<sup>1</sup>, Gao Rundong<sup>2</sup>, Li Qingbin<sup>2</sup>

(1. School of Civil Engineering and Communication, North China University of Water Conservancy and Electric Power, Zhengzhou Henan 450011, China; 2. State Key Laboratory of Hydrosience and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Based on the current test methods and successfully practice, a set of methods are proposed for measuring the sulfate content in concrete layers from surface to inside attacked by sodium sulfate solution. The main processes include that of drilling the core sample from the specimen, cutting the core sample into slices, pulverizing the slices into powder layer by layer, accurately weighting the powder samples and determining the sulfate-ion concentrations of every layer samples by the improved barium sulfate gravimetric method. Finally, the erosion depth and the distribution of sulfate-ion content in concrete from surface to inside can be known. It provides a test method to study the mechanism of concrete attacked by sodium sulfate.

**Key words:** concrete; sodium sulfate corrosion; content of sulfate-ion; made of sample; improved barium sulfate gravimetric method

混凝土结构在使用过程中常处于酸雨、污水、酸性土壤等腐蚀介质环境, 混凝土抗硫酸盐腐蚀性能是混凝土材料和结构耐久性研究的重要内容之一<sup>[1]</sup>。在硫酸盐侵蚀环境条件下, 混凝土材料基本

力学性能的变化规律和混凝土中硫酸根离子浓度与分布规律的预测, 对混凝土结构耐久性设计具有十分重要的意义。目前硫酸根的化学分析检测方法主要有: 硫酸钡重量法, EDTA 容量法, 茜素红法, 比浊法, 比色法。后 2 种方法因要借助于专门的仪器和标准比色溶液, 误差比较大, 茜素红法若溶液中含有  $\text{Ca}^{2-}$ 、 $\text{Na}^{+}$  或  $\text{Cl}^{-}$ , 这些离子都会对测定产生干

收稿日期: 2008-03-03

基金项目: 河南省杰出青年基金资助项目(04120002300)。

作者简介: 赵顺波(1964-), 男, 博士, 教授, 从事工程材料与结构耐久性研究。

扰。因此,混凝土中硫酸根离子的检测可以选用硫酸钡重量法和 EDTA 容量法。试验表明<sup>[2,3]</sup>,硫酸根含量在 1% 以下时,容量法的精度接近重量法,可以考虑用 EDTA 容量法取代重量法,而混凝土耐久性试验侵蚀时间长,硫酸根浓度较高,所以采用硫酸钡重量法的测试精度将高于容量法。

综上,基于硫酸钡重量法提出一套取样检测化学分析方法,为研究受硫酸盐侵蚀后混凝土中硫酸根离子浓度分布和腐蚀深度提供了试验依据。

## 1 试样的制备方法

### 1.1 钻取芯样

采用 Z1Z-CF-102 型工程钻机钻取芯样,其转速为 1 900 r/min,最大钻孔直径为 100 mm。在各试块侵蚀面的中心区域钻孔提取芯样,钻孔直径大小需要根据试验所用的试件尺寸选用,本试验试件采用边长为 100 mm 的标准立方体,取样直径为 20 mm。钻取芯样,见图 1。

### 1.2 切片

芯样分层切片所需设备必须能够精确地将芯样按照一定的厚度切割成若干层。本试验各层切片厚度分别为:第 1 层 1.5 mm,第 2 层 2 mm,第 3 层以后均为 5 mm。切片自然干燥 7 d 后放入自封袋,并贴上标签。注意不能烘干干燥切片,以免混凝土切片中的硫酸盐侵蚀产物受高温分解而影响热重分析结果和侵蚀机理研究。芯样及切片,见图 2。

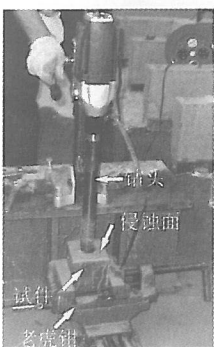


图 1 钻孔

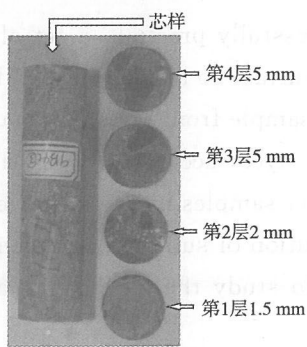


图 2 芯样及切片

### 1.3 粉末试样的研磨制备

将混凝土切片从自封袋中取出放入陶瓷研钵中破碎,并用镊子剔除其中大颗粒的石子,然后反复研磨至全部通过孔径为 0.08 mm 的筛子;将研磨好的粉末用毛刷刷净并放回自封袋,至此就制备出了粉末试样。等量均匀混合一组 3 个试件中对应各层粉末,作为该层试样。粉末试样的研磨,见图 3。

## 2 硫酸根离子浓度测定方法及评价

### 2.1 测定方法

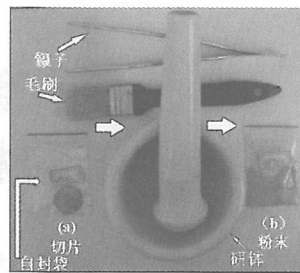


图 3 粉末试样的研磨

使用感量为 0.1 mg 的电子天平精确称量混凝土粉末试样 1 g,放入 300 ml 的烧杯中,加入 30~40 ml 蒸馏水及 10 ml 的 1:1 盐酸,置于电炉上加热至微沸,并保持微沸 5 min,使混凝土粉末试样中  $\text{SO}_4^{2-}$  离子充分溶解,冷却后以中速定性滤纸过滤,用温水洗涤 10~12 次。

调整滤液体积至 200 ml,煮沸后边搅拌边滴加 10 ml 浓度为 10% 的氯化钡溶液,并将溶液煮沸数 min,然后移至温热处静置至少 4 h(此时溶液体积应保持在 200 ml),用慢速定量滤纸过滤,以温水洗至无氯根反应(用 1% 硝酸银溶液检验)。测定过程见图 4。

灼烧瓷坩埚至恒重,折叠滤纸使其完全包裹沉淀物放入瓷坩埚中,将瓷坩埚半盖盖子直接放入高温炉,加热至 400 °C 时,打开炉门,让炉腔内的滤纸充分与空气接触灰化,等灰化完毕,合上炉门,再灼烧 60 min,取出来放入干燥器冷却 30 min 后称重。高温炉中灰化,见图 5。

混凝土中水溶性硫化物、硫酸盐含量(以  $\text{SO}_3$  计)计算(精确至 0.01%)可表示为

$$W_{\text{SO}_3} = \frac{0.343(m_2 - m_1)}{m} \times 100\%$$

式中  $m_1$  为坩埚质量; $m_2$  为沉淀物与坩埚总质量; $m$  为混凝土粉末试样质量;0.343 为  $\text{BaSO}_4$  换算成  $\text{SO}_3$  的系数。

同一试样应测试 2 次,取 2 次试验的算术平均值作为评定指标。若 2 次试验结果之差大于 0.05%,应重做试验<sup>[4]</sup>。

### 2.2 测定方法评价

为验证本测试方法测试的准确性,与标准化学分析方法测试结果进行对比分析。标准化学分析方法需要进行滤纸烘干、灰化、灼烧和称重<sup>[1,5]</sup>。制备混凝土粉末 20 g,精确称取 16 个 1 g 试样,分别取 8 个用本测试方法和标准化学分析方法检测粉末内的硫酸根离子含量。测试结果见表 1。

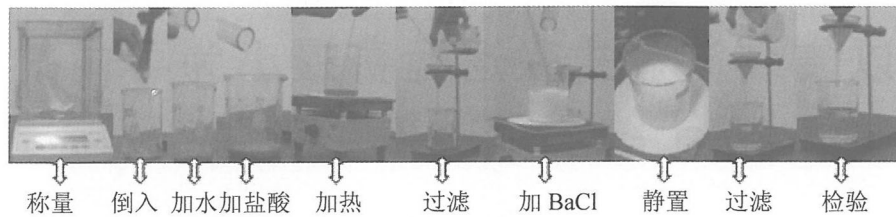


图 4 滴定

标准化学分析方法用 1 kW 调温电炉一次对 4 个坩埚进行操作,完成滤纸灰化平均需要 40 min,72 个坩埚灰化累计需要 12 h,再放入 12 kW 的高温炉中(SX-12-10 型,一次可容纳 72 个坩埚)灼烧,一般至少需要灼烧 2 次(第 1 次需 30 min,第 2 次以后需 20 min)才能达到恒重的要求,累计平均需要 50 min,全过程耗电 22 kW·h。本测试方法仅需在高温炉中灼烧 60 min,耗电 12 kW·h,相比节能约 45%。

3) 试验效率高。按标准化学分析方法完成 72 个样品的灰化需要 9 人 40 min 完成(1 人同时照看 2 个电炉),称量 1 次需要 1 人 30min,假定重复灼烧 1 次达到了恒重要求,则灼烧和称量需要 1 人 110 min。本测试方法仅需灼烧和称量 1 次就能完成,将灰化、灼烧和称量全部折算成 1 人需要时间计算,则 1 人完成 72 个试样的灰化、灼烧和称量分别需要 470 min 和 90 min,因此本测试方法的效率是原来的 5.2 倍。

### 3 结论

利用钻芯取样分层切片研磨粉末试样和测试方法,可以精确获得混凝土受硫酸盐腐蚀的深度及该深度范围内硫酸根离子含量的分布情况,为深入研究硫酸根离子在混凝土内部扩散的机理提供了测试依据。

#### 参考文献:

- [1] 张誉,蒋利学,张伟平,等. 混凝土结构耐久性概论[M]. 上海:上海科学技术出版社,2003.
- [2] 陈洪,王学华. 浅谈硫酸根的重量法和容量法测定[J]. 中国井矿盐,2005,(4):41-42.
- [3] 武晓丽,阎铁城. 近代硫酸根离子测定方法比较[J]. 内蒙古科技与经济,2004,(9):87-88.
- [4] GB/T 13025.8—1991 制盐工业通用试验方法硫酸根离子的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [5] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心. 分析化学实验[M]. 武汉:武汉大学出版社,2003.
- [6] 孙荣恒. 应用数理统计[M]. 北京:科学出版社,2004.

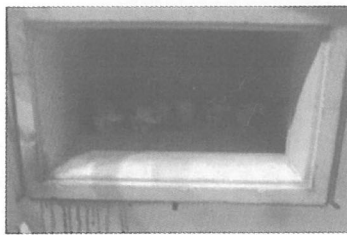


图 5 直接在高温炉中灰化

表 1 试验方法改进后与改进前的数据对比

改进前	试样编号	1	2	3	4	5	6	7	8
	浓度/%	1.00	1.04	1.02	1.02	1.03	1.02	1.02	1.00
改进后	试样编号	9	10	11	12	13	14	15	16
	浓度/%	1.00	1.00	1.01	0.99	1.02	1.05	1.04	1.03

从表 1 可以看出,本测试方法和标准化学分析方法测得硫酸根离子含量平均值均为 1.02%,方差分别为 0.204‰和 0.425‰。假定测试数据符合正态分布,按显著水平为 0.05 进行均值和方差一致性检验<sup>[6]</sup>,皆无显著差异,说明本试验方法的测试精度和稳定性与标准化学分析方法相比均不会降低。

本测试方法具有如下特点:

1) 环保性好。标准化学分析方法在电炉上进行滤纸的干燥、碳化和灰化,试验房间内充满了烟尘,环境污染严重,需要多套排气设施才能及时排出废气,而且灰化后坩埚与坩埚盖均受到炭黑的污染。本测试方法设置一套排气设施将高温炉中排出的废气排除,高温条件下碳转化为二氧化碳,没有对坩埚和坩埚盖造成污染。2 种方法坩埚受污染对比,见图 6。

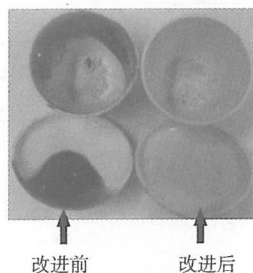


图 6 坩埚受污染对比

2) 节能性高。以完成 72 个坩埚的灼烧为例,按