

新拌混凝土关键参数的快速测试技术 及仪器开发

——水溶性氯离子含量测定仪的研发

田 凯¹ 田冠飞¹ 鲍克蒙² 朱简书蕾²

(1.中国建筑科学研究院,北京 100013 2.建研建材有限公司,北京 100013)

【摘要】混凝土结构服役环境中的 Cl^- 是导致钢筋锈蚀进而结构失效破坏的重要因素,因而将水溶性 Cl^- 含量确定为新拌混凝土的关键指标之一。本文对比了几种水溶性 Cl^- 检测方法的优缺点,确定离子选择电极法作为仪器开发的原理。详细介绍了仪器功能设计的思路以及在保证测量精度方面进行的工作,并在此基础上完成了仪器样机。经过性能对比发现,本课题开发的仪器样机已达到进口同类仪器水平。本仪器可用于检测新拌混凝土、海砂和水溶液中水溶性氯离子含量。

【关键词】新拌混凝土;水溶性氯离子;离子选择电极法

【中图分类号】TU641

【文献标识码】A

【文章编号】1671-3702(2012)11-0061-05

The Rapid Test Technology and Instrumentation Development of the Key Parameters of Fresh Concrete

——The Development of Water-Soluble Chloride Ion Content Analyzer

TIAN Kai¹ TIAN Guan-fei¹ BAO Ke-meng² ZHU Jian-shu-lei²

(1.China Academy of Building Research, Beijing 100013, China; 2.CABR Building Materials Co., Ltd., Beijing 100013, China)

Abstract: The chloride ion in the concrete structures' service environment is an important factor which causes reinforcement corrosion further the reinforced concrete structural failure. Thus the water-soluble chloride ion content is regarded as one of the key parameters of the fresh concrete. This subject contrasts the advantages and disadvantages of water-soluble chloride ion detection methods, and finally the ion selective electrode method is determined to be the principle of instrument development. Then, the instrument function design ideas as well as work to ensure measurement accuracy are discussed in details, and on this basis the instrument prototype is completed. After performance comparison, we have found that the instrument prototype has reached the level of imports of similar instruments. The analyzer is applicable to detect the free chloride ion content of fresh concrete, sea sand and aqueous solution.

Keywords: fresh concrete; water-soluble chloride ion; ion selective electrode method

1 引言

水溶性 Cl^- 是导致钢筋锈蚀进而引起混凝土结构破坏的重要因素。在一般情况下,混凝土内部孔结构中的溶液呈碱性(pH 值 >12.5),这种环境下在钢筋表面会形成一层致密的钝化薄膜 Fe_2O_3 ,阻止钢筋的进一步氧化、锈蚀^[1]。但当外界 Cl^- 侵入混凝土时,孔溶液的碱性会降低,当钢筋附近 pH 低于 11.5 时,表面的钝化膜

就会破坏,锈蚀不可避免。 Cl^- 在混凝土内部有三种存在形式^[2]:

1) Cl^- 与水化产物硫酸铝钙结合生成低溶性的单氯铝酸钙,即 Fried 盐,此过程称为化学结合。

2) Cl^- 被吸附到水泥胶凝材料的水化产物中,此过程非可逆,称为物理吸附。

3) 以游离形式(水溶性)存在于混凝土的孔溶液里,这部分 Cl^- 是有危害的。通过控制混凝土内部游离状态的 Cl^- 的含量,可以有效避免钢筋混凝土结构的锈蚀破坏,延长结构的服役寿命。控制新拌混凝土中氯离子含量是防止钢筋混凝土锈蚀破坏的最有效方法。

基金项目:住房和城乡建设部科技计划项目,新拌混凝土关键参数的快速测试技术及仪器开发(2008-k4-25)

作者简介:田凯,男,硕士,工程师,研究方向:混凝土材料的耐久性和混凝土检测仪器的开发与应用。

目前,根据文献调研^[3],测定氯离子含量的方法主要有三类:

一种是滴定法,又分为显色滴定法和电位滴定法。显色滴定法主要采用的是莫尔法,但该方法随着滴定剂加入量的增大,被测溶液中氯化银增多,溶液变得越发浑浊,同时作为指示剂的铬酸钾本身颜色也较深,指示剂的用量多少也会影响终点,并且有时还会出现滴定终点反复等不利因素。电位滴定法是通过测量滴定过程中电位值的变化来确定滴定终点的滴定方法。在滴定终点前后,被测离子浓度通常连续变化 n 个数量级,引起电位的突跃。缺点在于,银电极的本身结构不稳定,造成重复性较差,电极的维护比较麻烦,操作比较繁琐。试验所用甘汞电极高温时不稳定,一般只适用于 70°C 以下的测量,且不宜在强酸或强碱介质中使用,容易造成甘汞电极被氧化^[4]。

第二种是离子色谱法。该法可同时测定水样中的多种离子,其操作简便、分辨率和灵敏度高、效率高,同时用氯标准系列对样品定量准确。但采用离子色谱方法时,仪器投入大,广泛应用还有困难。此外,离子色谱方法主要适用于水样的测定,对于固体样品,前期处理较为复杂。

第三种为离子选择电极法,试验过程中使用 Cl^- 选择性电极和双盐桥甘汞电极,应用标准曲线法直接测定溶液中的氯离子浓度。丹麦 Germann 公司开发的一款现场检测混凝土中氯离子含量的测定仪即属于此法。

Germann 公司与丹麦、瑞典、芬兰、卢森堡、加拿大和美国的 14 家检测机构对该方法与其他标准方法进行了比较试验。结果表明,该方法的测试结果可以满足工程精度要求。鉴于该法操作快速、简单,可用于现场混凝土质量控制,是值得推崇的试验方法,因而鼓励国内相关单位开展该种仪器的开发。

2 离子选择性电极原理

氯离子选择性电极是一种测定水溶液中氯离子浓度的分析工具,在化学工业、食品工业以及环境科学等许多领域都有实际应用,广泛应用于水质、土壤、地质、生物、医药和食品等部门。氯离子选择性电极是把 AgCl 和 Ag_2S 的沉淀混合物压成膜片,固定在塑料管的一端,并以全固态封装工艺装配成无内参比溶液的全固态型电极。其结构简单,使用方便。 AgCl 是氯离子选择性电极中的电化学活性物质,它与 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极十分相似。当它与被测溶液接触时,可将溶液中氯离子浓度 a_{Cl^-} 转换成相应的膜电位。离子选择性电极测量体系如图 1 所示^[5]。

以氯离子选择性电极为指示电极,双液接甘汞电极为参比电极,插入试液中组成工作电池。当氯离子浓度在 $1 \sim 10^{-4} \text{mol/L}$ 范围内,在一定的条件下,电位值与氯离子浓度的对数成线性关系^[6,7]。

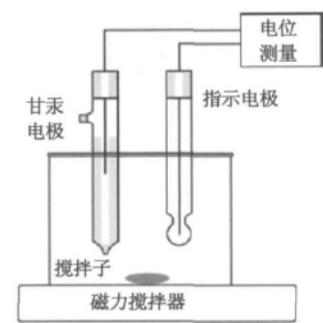


图 1 离子选择性电极测量体系

$$E = K - \frac{2.303RT}{nF} \lg a_{\text{Cl}^-}$$

式中 E ——电极电位(V);

K ——标准电极电位(V);

a_{Cl^-} ——离子浓度(mol/L);

T ——绝对温度(K);

n ——离子化合价(电极反应电子转移数);

R ——气体常数(8.315J);

F ——法拉第常数(96500A/s)。

离子选择电极法中,以标准溶液的氯离子浓度的对数为横坐标,对应的电位值为纵坐标,绘制标准曲线,如图 2 所示^[8]。

由图 2 可知,整个曲线由三段组成:AB 直线段、BC 曲线段和 CD 直线段。在实际应用中,AB 直线段为水溶性氯离子含量测定仪有效氯离子浓度测试区间。AB 段的斜率表示活度相差一数量级时,电位改变的数值。离子电荷数越大,级差越小,测试灵敏度越低,电位法多用于低价离子测定。图 2 中 AB 与 DC 的延长线交点 M 对应的离子浓度,用以表明离子选择性电极能够检测到的被测离子的最低浓度。离子选择性电极一般不用于测定高浓度溶液(1.0mol/L),因为高浓度溶液对电极敏感膜腐蚀溶解严重,同时也不易获得稳定的液接电位。

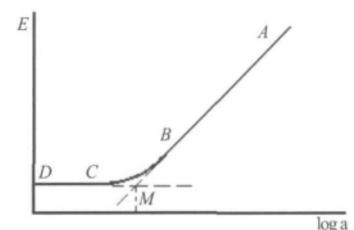


图 2 电位值与氯离子浓度对数间关系

3 水溶性氯离子含量测定仪的设计与实现

水溶性氯离子含量测定仪的设计与实现主要包括功能设计和准确度设计。

3.1 功能设计

根据离子选择电极法的原理,对仪器操作过程进行技术讨论后,确定测试过程系统框图如图 3 所示。

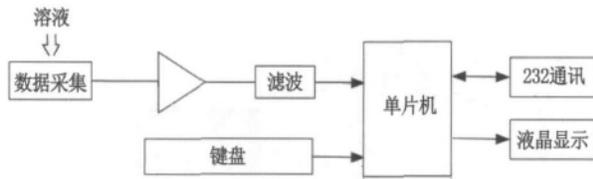


图3 测试过程系统框图

一般来说,离子选择电极法的精度比滴定法精度稍差,但离子选择电极法设备简单,操作快速,可以解决现场氯离子检测操作不便的问题。因而,为了方便现场使用,水溶性氯离子含量测定仪功能设计上除应具备数据连续采集、标定、存储、判断等多种功能外,还应当着重考虑现场温度对测试结果的影响。同时,为了数据的记录及导出方便,水溶性氯离子含量测定仪应具有结果打印和数据导出功能。测试过程系统框图如图3所示。

国内标准《通用硅酸盐水泥标准》(GB175-2007)、《普通混凝土用砂、石质量及检验方法标准》(JGJ 52-2006)、《海砂混凝土应用技术规范》(JGJ206-2010)、《混凝土用水标准》(JGJ63-2006)和《水运工程混凝土试验规程》(JTJ270-98)中都对Cl⁻含量进行了规定,这些限值有的是以质量百分比给出,有的是以mg/L单位给出。以摩尔浓度显示容易换算,为了增大测定仪的适用范围,在仪器开发时决定以质量百分比和摩尔浓度两种方式显示测试结果。

《水运工程混凝土试验规程》(JTJ270-98)中“7.18海砂、混凝土拌合物中氯离子含量的快速测定”给出了海砂氯离子含量和新拌混凝土中氯离子含量计算公式,且该方法已被JGJ206-2010《海砂混凝土应用技术规范》引用。为了充分利用测定仪的数据处理能力,测定仪开发过程中将上述两个计算公式写入处理器,使得测定仪可实现下述三种测试功能:

- 1)任意待测溶液氯离子含量检测。
- 2)海砂中氯离子含量检测。
- 3)新拌混凝土中氯离子含量检测。

为了消除温度对测试结果的影响,对测定仪主机增加温度传感器接口,并按温度每增加1℃,电位向负移动1mV的比率对电位值进行矫正。

由于RS232接口是现在主流的串行通信接口之一,大部分电脑上都设有该接口,同时连接便携式打印机数据线短、数据传输速率低,所以在开发测定仪时,选定RS232接口来满足结果打印和数据传输的功能要求。

3.2 准确度设计

25℃时电位值与氯离子浓度方程简化为 $E=k -$

$0.05921g_{a_{Cl^-}}$,对应的误差公式为 $d(E)=0.05921g \frac{d'_{Cl^-}}{a_{Cl^-}}$,当

浓度误差在10%以内时,理论电位值误差必须控制在2.7mV以内。客观上,由于原理误差的存在,在保证测试误差不大于10%时,电位值误差要控制得更小些。本课题通过以下方式减小电位值测量误差:

1)电路设计及元件选型

水溶性氯离子含量测定仪测试系统由电源、传感器、运算放大器、AD转换器和单片机等组成,必须进行电路结构优化,以降低内耗。系统结构图如图4所示。

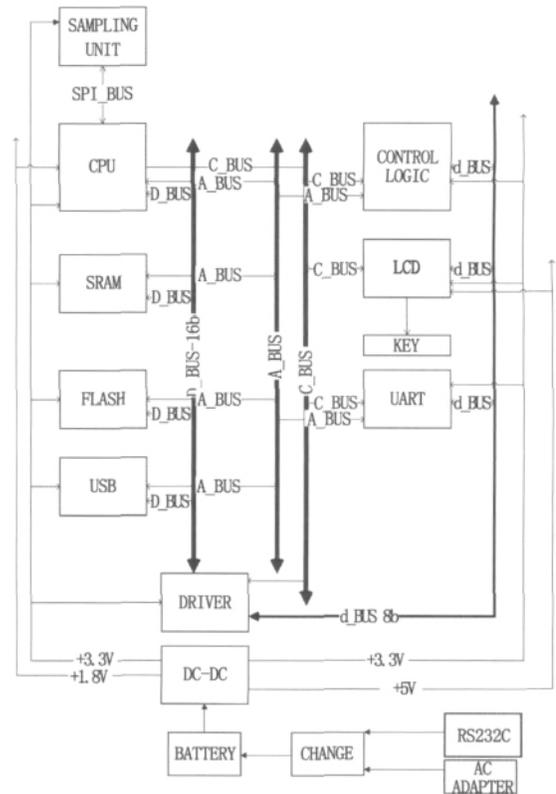


图4 水溶性氯离子含量测定仪系统结构图

单片机的16位CPU通过总线连接到存储器和外围模块,直接嵌入仿真处理,具有JTAG接口。其中,“D_BUS-16b”是16位数据总线。“A_BUS”是20位地址总线。“C_BUS”是控制总线。“SPI_BUS”是同步串口。“d_BUS”是8位数据总线。“SAMPLING UNIT”是采样单元,“CPU”是中央处理器,“SRAM”是静态随机存储器,“FLASH”是固态存储器,“USB”是USB接口处理器,“DRIVER”是数据总线驱动器,“CONTROL LOGIC”是控制和译码单元,“LCD”是液晶接口,“UART”是RS232接口单元,所有上述部件均与数据总线、地址总线和控制总线相连。“KEY”是键盘接口。“DC-DC”是电源电压转换单元。仪器工作时,DC-DC输出电压,

CONTROL LOGIC 开始工作 ,CPU 初始化 ,紧接着 SRAM、FLASH、USB、LCD、UART 和 SAMPLING UNIT 同时工作 ,CPU 不断扫描 KEY、LCD、SAMPLING UNIT 以及 SRAM、FLASH、RS232、UART 单元 ,并计算处理。

CPU 选用美国德州仪器的 TMS320VC5042 ,是目前普遍使用的定点 DSP 芯片。它的特点是功耗低(在 100MIPS 时为 60mW)、运行速度快。电阻和电容选择国际知名公司株式会社村田制作所的产品 ,性能稳定、可靠性高。复杂可编程逻辑器件 CPLD 选用 Altera 公司的 EPM3128 ,该器件基于 AlteraMAX 架构 ,采用先进的 0.30umCMOS 处理技术 ,支持系统可编程能力 ,能够轻松实现现场重配置。USB 采用美国赛普拉斯公司生产的 USB2.0 高速接口芯片 ,该公司在可编程 USB、存储器和通讯时钟等产品方面处于行业领先地位。

2) 增设温度修正功能

为了保证测试结果的准确性 ,电极标定后的最长使用时间不应超过 2 小时。在现场使用时 ,很难保证被测样品温度与最初标定溶液温度相同 ,温差存在必然引入测量误差。为了消除温差带来的影响 ,水溶性氯离子含量测定仪设计中增加了温度修正功能 ,按温度每增加 1℃ ,电位向负移动 1mV 的比率对电位值进行修正。这一功能的增加 ,不仅提升了仪器的测量精度 ,而且扩大了仪器的使用范围。

3) 其他措施

标定过程采用浓度由低到高的顺序进行标定 ,提高了电极的反应速度 ,同时降低了清洗电极的劳动量 ,以及上次标定引入的误差。

为了保证标定曲线的准确性 ,软件将三种标准溶液浓度对数与采集到的对应电位值进行回归 ,建立线性关系式 ,并计算出 R 值。程序设定 :当 $R > 99\%$ 时 ,可进行待测样品测量工作 ,否则需重新标定。

合理确定了采样时间 ,既保证了采集电位值的准确性 ,同时又提高了测试效率。

4 技术参数

经过上述设计及多次调试 ,中国建筑科学研究院成功研发出水溶性氯离子含量测定仪样机 ,并获得两项专利(ZL 2010 2 0621400.1 和 ZL 2010 2 0620090.1) ,样机如图 5 所示。

- ①液晶屏 :显示测量结果 ,选项等内容 ;
- ②功能键 :在不同模式下功能不同 ;
- ③← 光标左移 ;
- ④↑ 光标上移或数字增加 ;

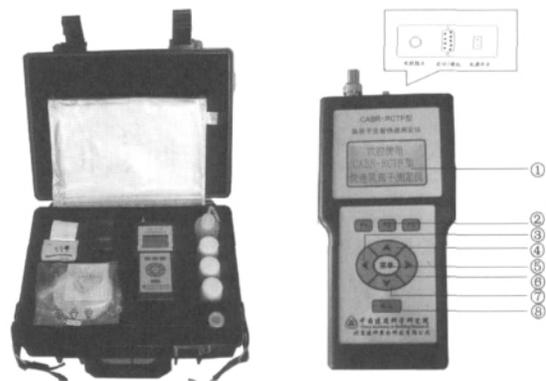


图 5 水溶性氯离子含量测定仪样机

- ⑤菜单 :返回上一级界面 ;
- ⑥→ 光标右移 ;
- ⑦↓ 光标下移或数字减小 ;
- ⑧确认 :选择项目或保存数据。

该设备技术参数如表 1 所示 ,配件清单如表 2 所示。

表 1 水溶性氯离子含量测定仪样机技术参数

工作电压	DC6.0V	测量范围	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{mol/L}$
测量精度	不大于 10%	温度误差	$\pm 0.5^\circ\text{C}$
采集周期	60s	数据存储量	200 组 ,包括标定值及曲线
待机时间	50h	整机重量	300g

表 2 水溶性氯离子含量测定仪配件表

测定仪主机	1 台	USB 串口	1 个
复合电极	1 根	打印机	1 台
标准溶液	3 瓶	电池	1 个
电极填充液	1 瓶	说明书	1 本
数据线	1 根	打印机充电器	1 个

将该款样机与同类产品技术参数对照 ,结果如表 3 所示。

由于国内标准中未提及酸溶性氯离子含量测试方法 ,因此本课题对酸溶性氯离子含量测试功能未做开发。由表 3 可以看出 ,本课题研发的水溶性氯离子含量测定仪性能指标已达到进口仪器水平。表 4 为分别采用滴定法与样机对已知浓度标准溶液的实测结果 :滴定法的最大相对误差在 4.0% 以内 ,样机的最大相对误差在 10% 以内 ,随着被测样品浓度的增大 ,误差减小。该款水溶性氯离子含量测定仪 ,以其测量范围广、准确度高、检测快、存储容量大、价格低、售后服务快等特点 ,将成为氯离子含量快速检测设备的首选。

5 结论与讨论

针对氯离子引起的钢筋混凝土锈蚀问题 ,本课题在离子选择电极法的基础上开发了一款水溶性氯离子

表3 技术对照表

项目	韩国		美国	国产其他	本课题
型号	DY-2501A	DY-2501B	C-CL-2000		CABR-RCTF
样品类型	砂子、新拌混凝土、溶液	硬化混凝土、溶液	硬化混凝土、溶液	砂子、新拌混凝土、溶液	砂子、新拌混凝土、溶液
电极类型	复合电极	复合电极	复合电极	氯离子参比电极和甘汞电极	复合电极
测量范围	$1 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$	$0.5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$	$2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2} \text{mol/L}$	$1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$	$1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$
准确度	读数的 $\pm 10\%$ $\pm 1^\circ\text{C}$	读数的 $\pm 10\%$ $\pm 1^\circ\text{C}$	-	读数的 $\pm 20\%$ 左右	读数的 $\pm 10\%$ 以内 $\pm 0.5^\circ\text{C}$
标准溶液	1×10^{-3} 和 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$	水溶性: $5 \times 10^{-5}, 5 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 酸性: $5 \times 10^{-5}, 5 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$	25 瓶	$5 \times 10^{-5}, 5 \times 10^{-4}$ 和 $5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$	$1 \times 10^{-4}, 1 \times 10^{-3}$ 和 $1 \times 10^{-2} \text{mol/L}$
显示结果	mg/kg、%浓度、 $^\circ\text{C}$	mg/kg、%浓度和 $^\circ\text{C}$	%和 ppm	质量百分比、mol/L	质量百分比、mol/L 和 $^\circ\text{C}$
打印机	外置	外置	无	内置	外置
存储量	100 个测试数据	100 个测试数据	-	>100 个测试数据	200 组, 含标定曲线
检测时间	2min	2min	几分钟	3min	1min
上位机软件	无	无	无	有	有

表4 滴定法和样机实验结果

标准溶液浓度 (mol/L)	滴定法结果 (mol/L)	相对误差 (%)	样机结果 (mol/L)	相对误差 (%)
0.00008	7.68×10^{-5}	4.0	7.21×10^{-5}	9.6
0.00040	3.88×10^{-4}	3.0	3.76×10^{-4}	6.0
0.00200	1.94×10^{-3}	3.0	1.86×10^{-3}	7.0
0.00400	3.90×10^{-3}	2.5	3.86×10^{-3}	6.0
0.01000	9.62×10^{-3}	3.8	9.72×10^{-3}	5.2
0.05000	4.86×10^{-2}	2.8	4.92×10^{-2}	5.6
0.10000	9.99×10^{-2}	1.0	9.95×10^{-2}	5.5

含量测定仪,该仪器具有如下特点:

1)可用于新拌混凝土、海砂及水溶液中水溶性氯离子含量的快速检测。

2)具有温度补偿、结果打印及大容量数据存储功能,可应用于施工现场,有效控制预拌混凝土中水溶性氯离子含量。

3)本仪器性能与进口同类产品持平,测试结果误差小于读数的 $\pm 10\%$,检测速度快。

4)具有独立上位机软件,测试结果可导入电脑进行分析处理。

由于离子选择电极法没有绝对的专一性,在测定溶液中游离 Cl^- 时,溶液中的其他离子^[9](比如 Br^- 、 I^- 、 CN^- 、 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CH_3COO^- 等),会对测试结果的准确性造成轻微干扰。本课题计划在离子掩蔽剂研发方面做进一步工作,同时电位值采集准确度还

有提升的空间,也将作为下一步工作重点。

欢迎用户在使用该仪器或同类型产品过程中,对存在的问题或不足提出各种宝贵意见,以便进一步改进开发和升级,共同促进和提高我国在氯离子含量检测方面的水平。

参考文献

- [1]赵战营,庞志亮,李晓琛,等.关于混凝土中氯离子含量的检测与防腐措施[J].广东建材,2008(5).
- [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).
- [3]何春凯.浅谈既有建筑混凝土中氯离子含量的检测方法[J].工程质量,2010,28(11).
- [4]孙凌云,王磊.混凝土中氯离子含量的三种检测方法[J].高新技术,2009(4).
- [5]冯玉红.现代仪器分析实用教程[M].北京:北京大学出版社,2008.
- [6]魏美涛,王滢,谢彬强.氯离子选择性电极法测定钻井废水氯离子含量[J].中国环保产业,2007(3).
- [7]陈正,杨绿峰,曾建聪.混凝土氯离子提取液中氯离子含量测定方法研究[J].新型建筑材料,2010(10).
- [8]吴性良,朱万森,马林.分析化学原理[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [9]刘春明,吴立民.氯离子选择电极法测定氯离子的研究[J].东北师大学报(自然科学版),1989(1).