团体标准

T/CECS XXX-202X

混凝土中硫酸根含量测定—电导滴定法

**Test of sulfate content in concrete** - **Conductometric titration**

20××-××-××发布 20××-××-××实施

中国工程建设标准化协会 发布

目 次

[前言 I](#_Toc156577635)

[1 范围 1](#_Toc156577636)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc156577637)

[3 术语和定义 1](#_Toc156577638)

[4 测试原理 2](#_Toc156577639)

[5 仪器设备 2](#_Toc156577640)

[6 试验用试剂 4](#_Toc156577641)

[7 测试步骤与结果评定 5](#_Toc156577642)

## 前言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.10-2014《标准编写规定 第10部分：产品标准》的规定起草。

本文件按中国工程建设标准化协会《关于印发<2022年第二批协会标准制订、修订计划>的通知》（建标协字[2022]40号）的要求制定。

本标准的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工程建设标准化协会检测与试验专业委员会归口。

本文件负责起草单位：东南大学、中国建筑科学研究院有限公司。

本文件参加起草单位：

本文件主要起草人：张云升

本文件主要审查人：

# 1 范围

本文件规定了混凝土SO42-含量电导滴定测试方法的术语和定义、测试原理、仪器设备、试验用试剂、试验步骤、结果评定。

本文件适用于混凝土拌合物、硬化混凝土中水溶和盐酸溶的SO42-含量的检测。除混凝土材料外，砂浆和净浆试样中SO42-含量的测定也可借鉴本文件。

# 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件。不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

《水泥化学分析方法》GB/T 176-2017

《水运工程混凝土试验规程》JTJ 270-1998

《混凝土中氯离子含量检测技术规程》JGJ/T 322-2013

# 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

**3.1**

水溶性SO42- water-soluble sulfate ion

混凝土中可溶于水的SO42-。

**3.2**

酸溶性SO42- acid-soluble sulfate ion

混凝土中用规定浓度的盐酸溶液溶出的SO42-。

**3.3**

待测液 measured solution

包含有未知浓度离子的待测试的溶液。

**3.4**

滴定剂 titrant

用于测试特定离子而加入到待测液中的溶液。

**3.5**

电导率滴定conductometric titration

电导率滴定是用已知浓度的标准溶液滴定待测溶液时，依据电导率突变判定滴定终点，根据标准溶液消耗量计算待测溶液中的离子浓度。

**3.6**

滴定终点 titration endpoint

添加滴定剂到待测液中，溶液电导率发生突变的点。

# 4 测试原理

**4.1** 一般滴定原理

电导滴定原理是根据滴定过程中溶液电导率的变化来确定滴定终点。在滴定过程中，滴定剂与溶液中被测离子生成水、沉淀或难离解的化合物，使溶液的电导率发生变化，而在计量点附近时滴定曲线上出现转折点，指示滴定终点。

**4.2** 水泥基材料中SO42-电导滴定原理

对水泥基材料中SO42-电导滴定，滴定剂选Ba(NO3)2，滴定剂Ba(NO3)2中的Ba2+与溶液中被测SO42-生成BaSO4沉淀使溶液的电导率发生变化，而在计量点附近时滴定曲线上出现转折点，指示滴定终点。水泥基材料中SO42-电导滴定前需将溶液中影响电导率较大的离子如H+和OH-去除，以增加被测SO42-对待测溶液电导率的贡献。

# 5 仪器设备

**5.1** 测试装置组成示意图如图1所示

图示, 工程绘图

描述已自动生成

标引序号说明：

1——控制模块；

2——电脑（安装有MATLAB软件）；

3——导线；

4——电极支架；

5——温度电极；

6——电导电极；

7——滴定针；

8——待测液管（20 mL离心管）；

9——磁力转子（直径4 mm，长度10 mm）；

10——磁力搅拌器；

11——标准滴定液输液管；

12——蠕动泵滚轮转子；

13——42步进电机；

14——标准滴定液瓶（500 mL棕色瓶）。

图1 混凝土中SO42-含量电导滴定测试装置组成示意图

**5.1.1** 电导率测试部分技术要求：

1) 电导电极：应根据待测液电导率选择适合的电导率电极。通常选用由尺寸为5×5 mm2、间距为6 mm的两片铂片组成的电导电极，电导池常数Q约为1/cm，测量范围为0~20 mS/cm。

2) 电压采集模块：具有IIC接口的16位ADC转换器。

3) 微控制器：具有至少5个数字引脚，2个用于IIC通讯采集电导电极电压，1个用于数字温度传感器数据采集，2个用于控制步进电机；具有至少1个串口，用于控制器和电脑之间数据传输。

**5.1.2** 自动滴定部分技术要求：

自动滴定通过42步进电机驱动6个滚轮压缩弹性滴定管构成的蠕动泵实现，滴定管内径1 mm、外径3 mm，滴定针长20 mm、直径0.55 mm。

**5.2** 测试用其他仪器设备应符合下列规定：

1) 天平：量程220 g、感量0.000l g；

2) 容量瓶：1000 mL；

3) 移液枪：量程10 μL和10 mL两种；

4) 三角烧瓶：50 mL；

5) 振荡器：能连续工作24 h以上；

6) 塑料瓶：体积50 mL一次性塑料瓶；

7) 超声波清洗仪、带石棉网的试验电炉、快速定量滤纸等。

# 6 试验用试剂

**6.1 试验**用试剂应符合下列内容：

1) 分析纯——硝酸钡；

2) 分析纯——盐酸；

3) 分析纯——氧化银；

4) 分析纯——碳酸银；

5) 分析纯——酚酞；

6) 分析纯——90%乙醇；

7) 分析纯——碳酸氢钠；

8) 分析纯——硫酸钠；

9) 分析纯——柠檬酸；

10) 标准电导率溶液（20℃时电导率为12.88 mS/cm）。

**6.2** 0.05 mol/L硝酸钡标准溶液配制步骤：称取13.07 g分析纯硝酸钡，精确至0.01 g，用一级蒸馏水溶解后移入1000 mL容量瓶中，稀释至刻度，混合均匀后，储存于棕色玻璃瓶中，置于阴暗处避光保存。

注：硝酸钡标准溶液的摩尔浓度应根据待测SO42-浓度确定，一般宜取0.02~0.05 mol/L，当浸出液SO42-浓度低于0.01 mol/L时硝酸钡标准液浓度宜取0.02 mol/L，当浸出液SO42-浓度高于0.01 mol/L时硝酸钡标准液浓度宜取0.05 mol/L。

**6.3** 1.32 mol/L盐酸溶液配制步骤：量取110 mL分析纯盐酸加入450 mL水中稀释，再将稀释后的溶液加入到1000 mL容量瓶中，加水至刻度线，摇匀后转移至玻璃瓶中。盐酸浓度按GB/T 176-2017和JTJ 270-1998中硫酸钡重量法描述的浓度应为1.3 mol/L，其中的GB/T 176-2017和JTJ 270-1998为规范性引用的文件。

**6.4** 酚酞溶液配制步骤：称取0.1 g酚酞，溶于少量95%乙醇溶液，待酚酞溶解后，转移至100 mL容量瓶，继续加90%乙醇至刻度线。

**6.5** 0.01 mol/L硫酸钠标准溶液配制步骤：称取1.42 g分析纯硫酸钠，精确至0.01 g，用蒸馏水溶解后移入1000 mL容量瓶中，稀释至刻度，混合均匀后，储存于玻璃瓶中。

**6.6** 二氧化碳制备步骤**：**将碳酸氢钠与柠檬酸分别放入二氧化碳发生器中，通过气阀实时控制二氧化碳产生及其产生速率。

# 7 测试步骤与结果评定

**7.1** 水溶性SO42-测试步骤：

**7.1.1** 取粉：室内采用磨粉机对混凝土试件由表及里逐层磨粉，每层粉磨厚度宜取1~2 mm，现场宜采用钻孔取粉；将收集的粉体置于105℃±2℃烘箱中不少于2 h，冷却至室温后采用筛孔尺寸为0.16 mm筛子筛除大颗粒，并置于干燥器中保存。

**7.1.2** 溶解：采用电子天平称取2.00~3.00 g混凝土粉末（），精确至0.01 g，置于三角烧瓶中，用移液枪移取20 mL蒸馏水（*V*1）加入装有粉体的三角烧瓶后摇匀，瓶口盖上表面皿后，置于带石棉网的试验电炉或其他加热装置上煮沸5 min，冷却至室温，盖好瓶塞，静置24 h；或直接将20 mL沸腾的蒸馏水加入到装有粉体的三角烧瓶中，采用振荡器连续摇晃24 h。

**7.1.3** 过滤：将步骤6.1.2静置的溶液摇匀，采用孔径20~25 μm快速定量滤纸过滤，获取滤液。

**7.1.4** 待测液中和：用移液枪取步骤6.1.3获得的滤液5~10 mL（）于20 mL离心管中，滴入2滴酚酞溶液作指示剂，用移液枪取5.3节配置的1 mol/L盐酸中和待测液至无色，去除待测液中碳酸根的影响。

**7.1.5** 滴定：

1) 启动电导滴定仪，将滴定管的进液口放入蒸馏水中，点击清洗/填充按钮清洗滴定管，当蒸馏水从滴定针出口流出时将滴定管的进液口移出蒸馏水，滴定泵持续转动直到蒸馏水完全从滴定针口排出，重复3次上述清洗步骤。

2) 选择适宜的滴定速率，一般滴定速率宜控制在0.06 mL/s左右，滴定速率在滴定仪累计使用时间达到120 h后需再次校正；

注：滴定速率的矫正，采用5.2节配置的0.05 mol/L标准硝酸钡溶液滴定**6.5**节配置的体积5 mL浓度0.01 mol/L标准硫酸钠溶液进行滴定速率的矫正，若得到的滴定终点体积为*v*，则滴定速率矫正系数为1/*v*。

3) 电导电极的矫正，采用20℃时电导率为12.88 mS/cm的标准溶液进行电导电极矫正，将电导电极插入标准溶液中点击开始按钮进行测试，采集100个点取平均值，把得到的平均值与该温度下电导率标准值做比值，得到电导电极矫正系数；

4) 将4 mm×10 mm的磁力搅拌子放入离心管内，将离心管置于电磁搅拌器上，滴定针和电导电极固定在滴定架上，硫酸钡沉淀反应导致的溶液温度变化较小可以忽略，可将温度电极放入相同测试环境的水中；

5) 开动磁力搅拌器，增大转速但保证磁力转子不与电极发生碰撞；

6) 点击开始按钮进行滴定，电脑端自动记录电导率、温度和滴定体积数据；接近滴定终点时，电导率将发生突变，表示达到等当量点，此时须继续滴入硝酸钡溶液，直至电导率趋向线性变化，点击结束按钮；

7) 用斜率法确定出达到滴定终点时硝酸钡溶液消耗的Ba(NO3)2；

注：斜率法是采用线性变化段延长线与滴定曲线相切的点作为等当量点。

**7.2** 水溶性SO42-测试结果评定

SO42-测试结果评定参照JGJ/T 322-2013根据是否已知混凝土配合比给出了两种评定方法。混凝土中的水溶性SO42-含量应按下式计算：

|  |  |
| --- | --- |
|  | （1） |

式中：—混凝土中的水溶性SO42-含量（%），精确至0.001%；

—硝酸钡标准溶液浓度（mol/mL）；

—滴定时硝酸钡标准溶液用量（mL）；

—溶解混凝土粉末的蒸馏水用量（mL）；

—移取的待测溶液体积（mL）；

—称取的混凝土粉末质量（g）。

若已知混凝土配合比，则硬化混凝土中水溶性SO42-含量占水泥质量的百分比应按下式计算：

|  |  |
| --- | --- |
|  | （2） |

式中：—混凝土中水溶性SO42-占水泥质量的百分比（%），精确至0.001%；

—每立方米混凝土的胶凝材料用量（kg）；

—每立方米混凝土的砂用量（kg）；

—每立方米混凝土的用水量（kg）；

—每立方米混凝土的水泥用量（kg）。

**7.3** 酸溶性SO42-测试步骤：

**7.3.1** 取粉：与水溶性SO42-测定相同（见本文件**7.1.1**）。

**7.3.2** 溶解：采用电子天平称取质量的混凝土粉末取2.00~3.00 g，精确至0.01 g，置于三角烧瓶中，采用移液枪取体积（宜取30 mL）浓度1.32 mol/L的盐酸加入三角烧瓶中，盖好瓶塞，采用振荡器连续摇晃24 h。

**7.3.3** 过滤：见本文件**7.1.3**。

**7.3.4** 消除待测液中其它离子干扰：为了增大硫酸根对待测液电导率的贡献率，采用移液枪取滤液15 mL于50 mL塑料瓶中。称取适量的碳酸银和氧化银固体，一般各2 g，混合后加入15 mL滤液中，并迅速盖好盖子以减小二氧化碳的溢出，随后摇晃瓶子以达到消除滤液中H+、Cl-和Ca2+的目的。或采用2 g氧化银和通入二氧化碳的方式进行消除，期间可采用超声波清除氧化银表面的氯化银沉淀以增加氧化银反应，从而增加SO42-对溶液电导率的贡献，静置2 h后进行过滤获取上清液。用移液枪取体积为（宜取5~10 mL）的滤液于20 mL离心管中，滴入2滴酚酞作指示剂，用1 mol/L的盐酸中和待测液至无色，随后用于滴定。

**7.3.5** 滴定：滴定过程见本文件**7.1.5**。

**7.4** 酸溶性SO42-测试结果评定

混凝土中的酸溶性SO42-含量应按下式计算：

|  |  |
| --- | --- |
|  | （3） |

式中：—混凝土中的酸溶性SO42-含量（%），精确至0.001%；

—硝酸钡标准溶液浓度（mol/mL）；

—滴定时硝酸钡标准溶液用量（mL）；

—溶解混凝土粉末的1 mol/L盐酸溶液用量（mL）；

—移取的待测溶液体积（mL）；

—称取的混凝土粉末质量（g）。

在已知混凝土配合比时，混凝土中酸溶性SO42-含量占水泥质量的百分比应按下式计算：

|  |  |
| --- | --- |
|  | （4） |

式中：—混凝土中酸溶性SO42-占水泥质量的百分比（%），精确至0.001%；

—每立方米混凝土的胶凝材料用量（kg）；

—每立方米混凝土的砂用量（kg）；

—每立方米混凝土的用水量（kg）；

—每立方米混凝土的水泥用量（kg）。