

硅酸盐水泥中氟氯硫酸离子的测定 离子色谱法

小科普·水泥的前世今生

水泥是生活中很熟悉的建筑材料，现代城市建设离不开水泥，可你知道水泥的历史吗？它可能远比你想象的悠久。

早在 5000 年前，水泥便出现了，据传是由美索不达米亚人发明的，主要成分是石灰、沙子和砾石。到古罗马时期，古罗马人从火山灰自然形成的凝灰岩得到灵感，将火山灰与石灰、石膏进行混合焙烧，这是早期的水泥原型。1824 年，英国人约瑟夫·阿斯谱丁申请了水泥专利。后来水泥技术不断发展，1849 年（也有说是 1850 年），法国人约瑟夫·莫尼尔发明了钢筋混凝土。（其实他是个园艺师，用铁丝加在混凝土里，做了个花盆~）

有了钢筋混凝土就有了现在鳞次栉比的建筑，中国的混凝土，最早应用是在 1909-1911 年。

为什么要检测水泥中的阴离子？

现在，全世界有超过 100 个水泥品种，是主要的建筑材料之一，对社会发展和经济建设起着重要的作用。但是，水泥在烧结过程中，由于加入了一定量的含氟矿石，如果氟化钙等掺量过高会导致水泥缓凝，影响强度发展甚至胶凝性能；如果三氧化硫含量超标，会引起水化后水泥石的体积膨胀，破坏水泥石结构，从而影响水泥凝结时间和强度。此外，水泥中氯离子带入混凝土中，也会造成钢筋的腐蚀。

因此，检测硅酸盐水泥中阴离子具有重要意义。采用离子色谱电导法相较于标准 GB176-2017 水泥化学分析法，前处理更加简单，可一次性进样在 10min 内可以完成硅酸盐水泥中氟、氯、硫酸离子测试。

离子色谱法测定硅酸盐水泥中阴离子

1、样品前处理

按照 GB/T12573 方法取样，送往实验室的样品是具有代表性的均匀性样品，采用四分法或缩分器将试样缩分，经方孔筛筛析，充分混匀，装入试样瓶中，密闭保存，供测试用。

称取约 1g 样品并将试样放入 200mL 烧杯中，加水 50mL，搅拌使试样完全分散，在搅拌状态下加入 1mL 硝酸，加热煮沸并保持微沸 5min，冷却至室温后将溶液转移到离心管离心，取上清液转移到 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。取上述溶液过 IC-H 柱和 0.22 μ m 针式滤膜，上机测试，并做空白实验。

将待测溶液导入离子色谱仪进行检测，根据氟离子、氯离子、硫酸离子保留时间定性，通过色谱峰面积定量。试液中的离子的响应值应在标准曲线范围之内，若是浓度过高，应当适当稀释。

2、色谱柱选择

本次我们选择了盛瀚公司在 2019 年开发的两款碳酸盐体系色谱柱 SH-AP-2 和 SH-AP-3, 其中 SH-AP-2 为常规碳酸盐体系色谱柱, SH-AP-3 为碳酸盐体系快速柱。以下为两款色谱柱的仪器配置及条件:

仪器配置	
离子色谱仪	CIC-D150
抑制器	SHY-A-6
检测器	电导检测器

色谱条件			
色谱柱	SH-AP-2		
淋洗液	8.0mmol/L Na_2CO_3 4.0mmol/L NaHCO_3	流速	1.2mL/min
柱温	35℃	柱压	9.8MPa
池温	35℃	定量环	25 μL

色谱条件			
色谱柱	SH-AP-3		
淋洗液	2.4mmol/L Na_2CO_3 3.6mmol/L NaHCO_3	流速	1.2mL/min
柱温	35℃	柱压	10.0MPa
池温	35℃	定量环	25 μL

选择标准溶液进行 3 种离子的分离度测试, SH-AP-2 和 SH-AP-3 标准品测试谱图如下:

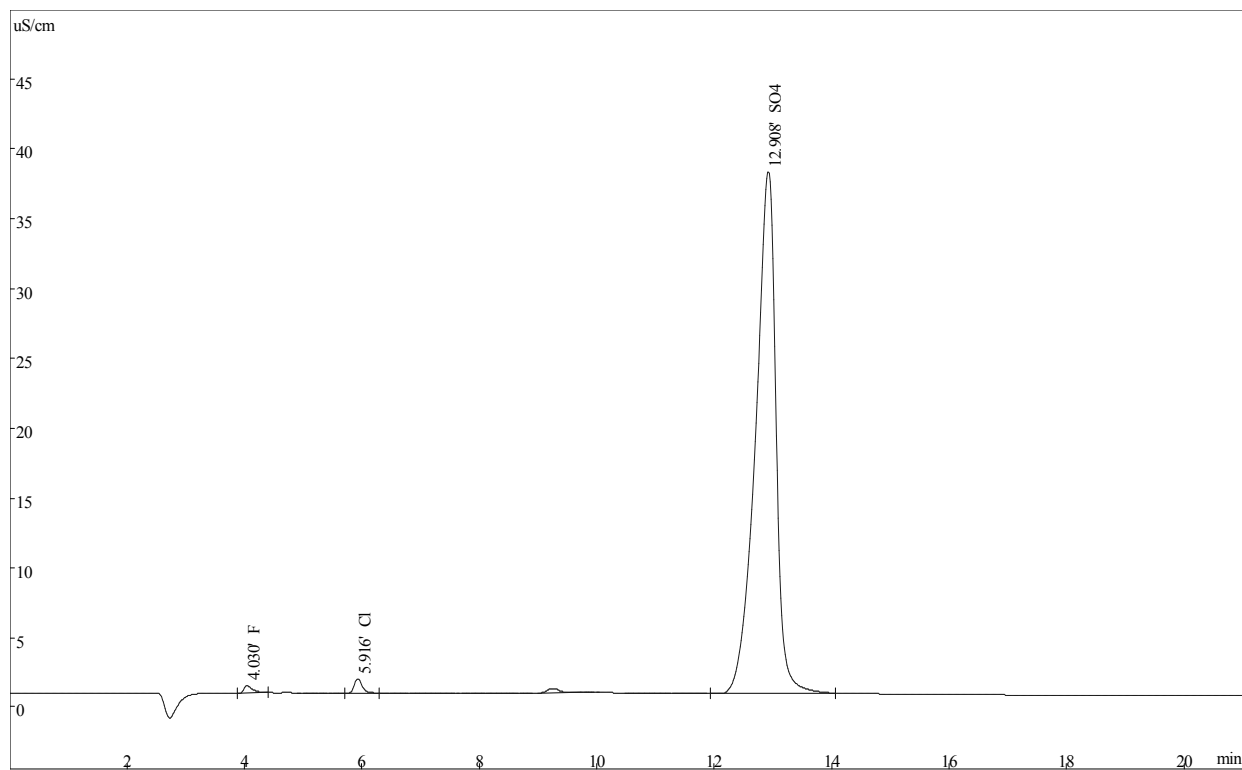


图 1 SH-AP-2 标准品谱图

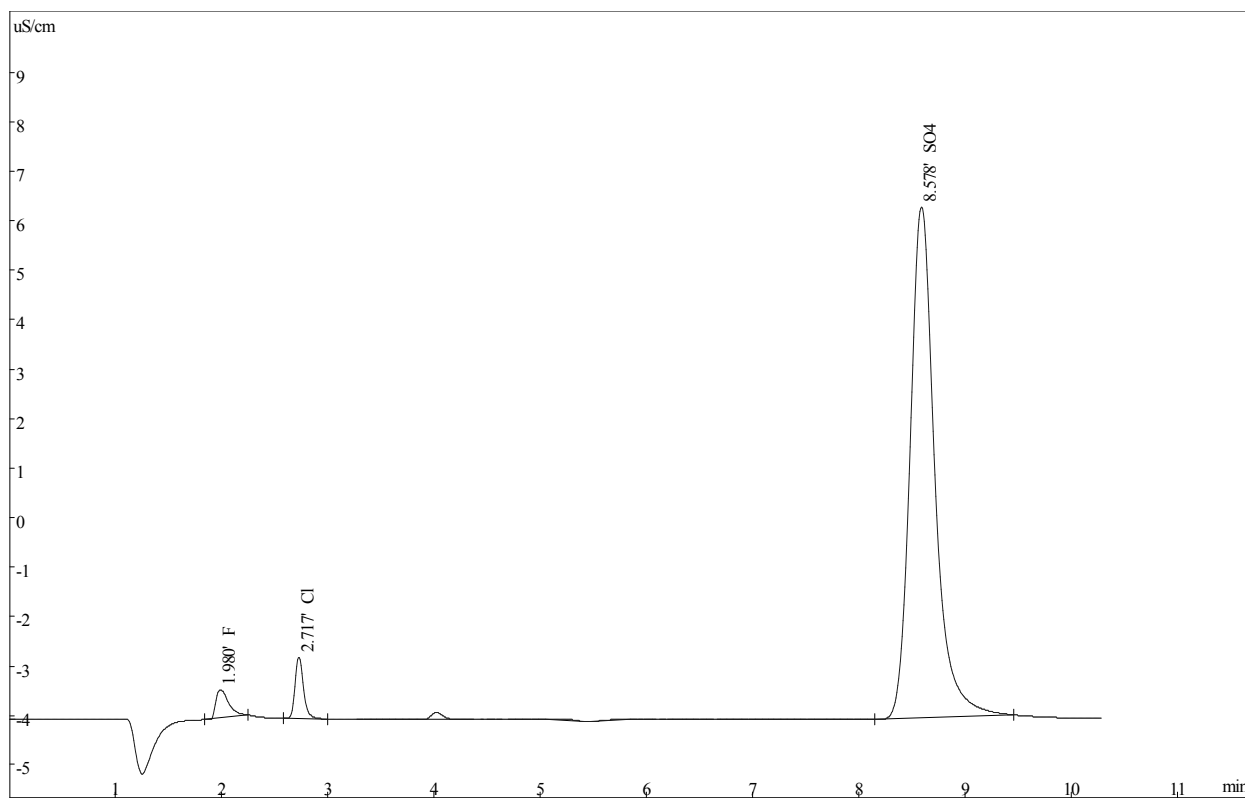
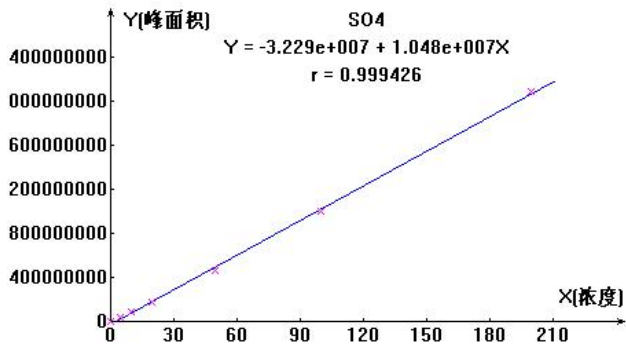
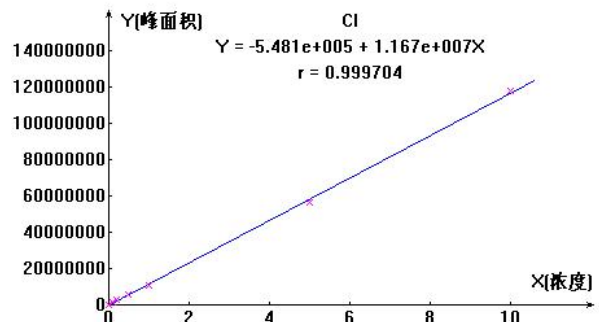
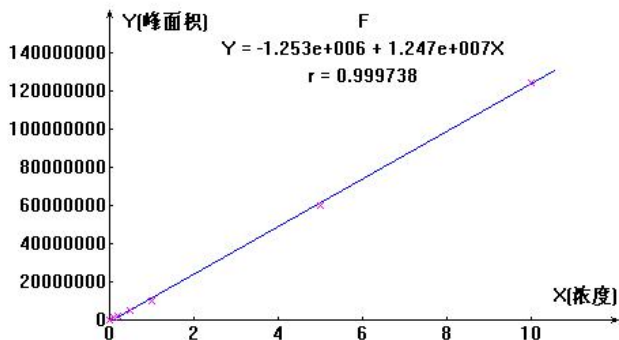


图 2 SH-AP-3 标准品谱图

经测试，SH-AP-2 和 SH-AP-3 色谱柱都能满足测试要求，但 SH-AP-3 碳酸盐快速柱在 10min 内即可完成三种阴离子测试，推荐优先选择。

3、线性

标准曲线系列浓度 (mg/L)						
序号	1	2	3	4	5	6
F ⁻	0.1	0.2	0.5	1	5	10
Cl ⁻	0.1	0.2	0.5	1	5	10
SO ₄ ²⁻	5	10	20	50	100	200



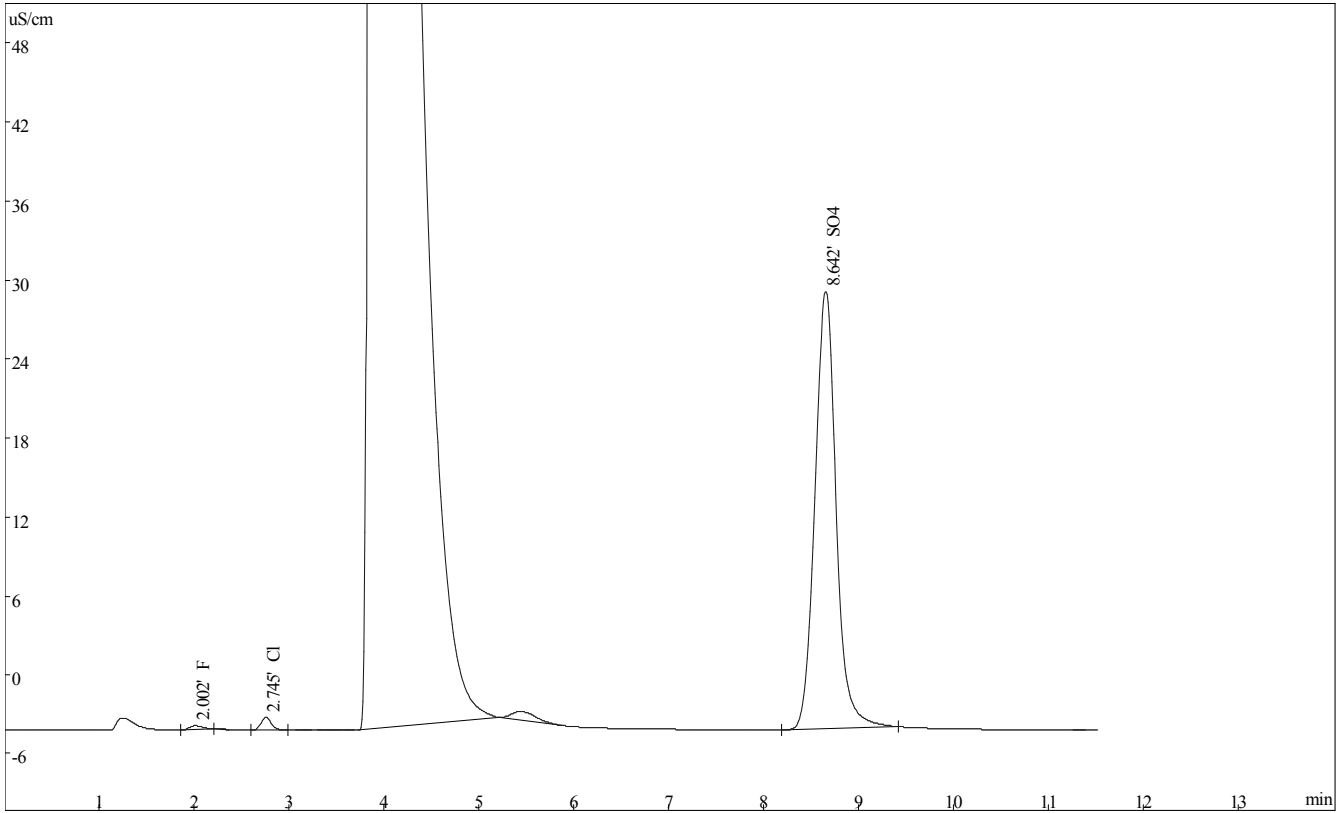
4、重复性

选择三点标准溶液进行重复性测试 6 次，谱图数据如下：

序号	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1	2.429	2.173	79.88	5.942	5.476	167.4	72.84	53.66	958.0
2	2.417	2.236	78.74	6.034	5.340	166.9	72.90	54.08	966.4
3	2.462	2.189	78.94	5.978	5.310	166.4	72.60	54.54	972.8
4	2.430	2.181	79.11	6.016	5.339	167.5	72.47	54.94	979.4

5	2.412	2.209	79.74	6.070	5.334	166.7	72.07	55.14	979.9
6	2.411	2.211	79.34	5.924	5.303	166.0	66.80	55.34	978.0
平均值	2.427	2.200	79.29	5.994	5.351	166.8	71.61	54.62	972.4
标准偏差	0.01916	0.02321	0.4498	0.05633	0.06351	0.5912	2.378	0.6479	8.711
相对标准 偏差/%	0.79	1.06	0.57	0.94	1.19	0.35	3.32	1.19	0.90

5、实际样品谱图



6、结语

经测试，采用离子色谱电导法，SH-AP-3 快速色谱柱，相较于标准 GB176-2017 水泥化学分析法中规定的氟离子的离子选择电极法、氯离子的硫氰酸铵容量法、三氧化硫的经典方法硫酸钡重量法等方法，前处理更加简单，可一次进样在 10min 内完成硅酸盐水泥中氟、氯、硫酸离子测试。待测离子稳定性好，线性相关系数都在 0.999 以上，实际样品与其他杂峰离子分离效果好，能够满足测试要求。