

# 超声提取-离子色谱法测定水泥及水泥孰料中氯离子含量

金伟\*, 胡顺峰, 田发亮

(日照出入境检验检疫局, 山东日照 276826)

**摘要:**水泥样品经超声提取, 0.22  $\mu\text{m}$  微孔过滤膜过滤, 以 1.8 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 1.7 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  溶液作淋洗液, 通过阴离子分离柱分离, 最后由数据采集系统分析得到结果。 $\text{Cl}^-$  的检测限为 30  $\mu\text{g/L}$ , 工作曲线的线性相关系数为 0.9999, 通过验证方法正确度与精密度实验, 离子色谱法测定水泥中的  $\text{Cl}^-$  含量结果与标准值基本吻合, 相对标准偏差小于 1%。该方法线性范围宽, 操作简单, 干扰因素少, 分析速度快, 测定结果准确可靠, 具有良好的重复性和再现性。

**关键词:**水泥; 水泥孰料; 氯离子; 离子色谱法; 超声提取

**中图分类号:** O657.7; TQ172.71

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2013)01--

## Determination of fluoride in cement and cement clinker by supersonic extraction-ion chromatography

JIN Wei\*, HU Shun-feng, TIAN Fa-liang

(Rizhao Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Rizhao 276826, China)

**Abstract:** The cement sample solution was extracted using the ultrasonic instrument. The upper clarified solution was passed through a 0.22  $\mu\text{m}$  filter membrane. The anions were separated and data were collected by using A Supp 4 type anion separation column with the 1.8 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and 1.7 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  as eluent. Under optimal conditions, the detection limit of  $\text{Cl}^-$  was 30  $\mu\text{g/L}$ . The linear correlation was good for the work curve, and the linearly dependent coefficient was greater than 0.9999. The results of  $\text{Cl}^-$  content were basically consistent with the certified values by verifying the accuracy and precision of this method. The relative standard deviation is not more than 1%. The method has wide linear range, simple operation, rapid analysis and less interference factors. The results are accurate and reliable with good repeatability and reproducibility, so it is a good method for determination of chloride ion content in the cement and cement clinker.

**Key words:** cement; cement clinker; chlorine ion; ion chromatography; supersonic extraction

氯盐是一种廉价而易得的工业原料, 在水泥生产中有明显的经济价值, 可以作为孰料煅烧的矿化剂, 能够降低烧成温度, 有利于节能高产; 也是有效的早强剂, 混凝土工程中应用氯盐作为早强剂, 适量的氯盐可以提高混凝土的早期强度, 不仅使水泥 3 天强度提高 50% 以上, 而且可以降低混凝土中水的冰点温度, 防止混凝土早期受冻。钢筋混凝土中氯离子超过一定的含量会对混凝土中的钢筋产生锈蚀, 对混凝土的结构造成极大的破坏, 从而影响混凝土的耐久性<sup>[1-2]</sup>。

《通用硅酸盐水泥》(GB 175—2007) 国家标准中, 对水泥中氯离子限量为不大于 0.06%<sup>[3]</sup>, 其测定方法主要有硫氰酸铵容量法和磷酸蒸馏-汞盐滴定法<sup>[4]</sup>。这些方法都存在实验过程繁琐, 实验结果易受环境影响, 准确性和重复性差等缺点。如磷酸蒸馏-汞盐滴定法要求严格控制蒸馏装置的蒸馏温度在 250~260℃, 同时对蒸馏时间和载气流量的稳定性要求很高, 所用试剂也存在一定毒性。目前, 离

子色谱法因具有灵敏度高、稳定性好、分析速度快等特点, 已广泛应用于环境检测、食品检验及生命科学等领域<sup>[5-11]</sup>, 成为检测阴离子的一种常规分析方法。笔者探索利用超声提取-离子色谱法测定水泥及水泥孰料中氯离子含量。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

超纯水(电阻率为 18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ , 过 0.22  $\mu\text{m}$  过滤膜)、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ , 以上试剂均为优级纯。

### 1.2 仪器及工作条件

瑞士万通 882 compact IC plus 型离子色谱仪, 配以 Metrosep A Supp 4 型阴离子分离柱(4 mm  $\times$  250 mm, 聚乙烯醇季铵盐功能基, 粒径 9  $\mu\text{m}$ ), Metrosep RP 保护柱, 883 自动进样器, 内置 MSM 抑制器, 电导检测器, 色谱数据工作站。淋洗液为 1.8 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 1.7 mmol/L 的  $\text{NaHCO}_3$

混合液,流动相流速为 1.00 mL/min;再生液为 50 mmol/L 的硫酸溶液,进样量为 20  $\mu$ L。

KQ-500VDE 型超声波清洗器(江苏昆山公司生产);Mili-Q 纯水仪(美国 Mllipore 公司生产);0.22  $\mu$ m 微孔过滤膜;5 mL 注射器。

### 1.3 标准溶液的配制

#### 1.3.1 $\text{Cl}^-$ (基准液)标准储备液

称取氯化钠(已在 120 $^{\circ}\text{C}$  下烘烤 2 h)1.6480 g,在烧杯中溶解,然后转移到 1 000 mL 容量瓶中定容,制得  $\text{Cl}^-$  浓度为 1 000  $\mu\text{g/mL}$  的标准储备液。

#### 1.3.2 $\text{Cl}^-$ 标准使用液

准确移取氯的标准储备溶液 5 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,制得 50  $\mu\text{g/mL}$  的标准使用液。于 4 $^{\circ}\text{C}$  保存,有效期为 1 个月。

#### 1.3.3 $\text{Cl}^-$ 标准溶液系列

吸取每毫升含有 0.05 mg 的氯标准使用液 0、2、6、10、15 mL 分别移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,得到质量浓度为 0、1、3、5、7.5  $\mu\text{g/mL}$  的  $\text{Cl}^-$  标准溶液,制作标准工作曲线。

### 1.4 样品的制备

称取试样 1 g,准确至 0.0001 g,放入 250 mL 烧杯中,加入适量水溶解,摇匀,加水至 75 mL,放入超声波清洗仪中超声处理。同一样品经不同时间超声处理所得的氯离子质量分数的关系如图 1 所示,由图 1 可知,处理约 30 min 左右得到的氯离子质量分数检测结果达到稳定值。将提取后的样品取出自然冷却至室温,移入到 100 mL 容量瓶中定容,摇匀,取上清液适量,过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,待测。

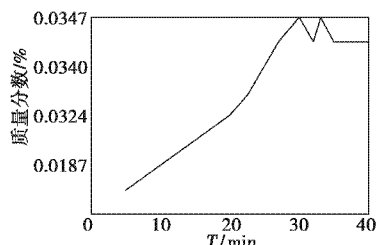


图 1 氯离子质量分数与超声提取时间的关系

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Cl}^-$ 溶液标准工作曲线

将氯标准溶液系列从低质量浓度到高质量浓度依次进样,以氯离子质量浓度( $\text{mg/L}$ )为横坐标,以色谱峰面积( $(\mu\text{s/cm}) \cdot \text{min}$ )为纵坐标,绘制工作曲线,并计算线性回归方程。标准曲线见图 2。其回归方程为  $y = 0.1362x - 0.0152$ ,相关系数为

0.9999。

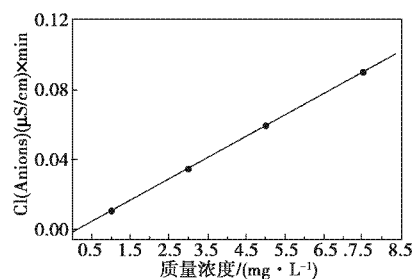


图 2  $\text{Cl}^-$  标准曲线图

### 2.2 样品检测

移取水泥样品预处理后的试液,按上述色谱条件进样 20  $\mu\text{L}$ ,采用外标法,以  $\text{Cl}^-$  的保留时间定性,峰面积定量。独立的进行 2 次测定,取其平均值。

### 2.3 测定结果

试样中  $\text{Cl}^-$  质量分数计算式为:

$$w = [(C \times V \times 10^{-6})/m] \times 100$$

式中: $w$  为试样中  $\text{Cl}^-$  质量分数,%; $C$  为从工作曲线中得到的试样溶液中氯离子质量浓度, $\mu\text{g/mL}$ ; $V$  为定容得到的试样体积,mL; $M$  为称取的试样质量,g。

### 2.4 测定方法的正确度及精密度

#### 2.4.1 方法检出限

在选定的色谱条件下,选取 0.05  $\text{mg/L}$  的  $\text{Cl}^-$  标准溶液,测定其峰面积,按信噪比等于 3 求出方法检出限为 30  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 2.4.2 方法的正确度和精密度

采用本方法对已知水泥样品独立处理并测定 10 次,方法的正确度和精密度见表 1。由表 1 可见,离子色谱法测定水泥中的  $\text{Cl}^-$  质量分数与标准值(0.0350%)基本吻合,相对标准偏差不大于 1%。

表 1 方法精密度 %

测定值	平均值	标准偏差	相对标准偏差
0.0341, 0.0348, 0.0349			
0.0342, 0.0350, 0.0349	0.0347	0.00034	0.98
0.0349, 0.0350, 0.0348			

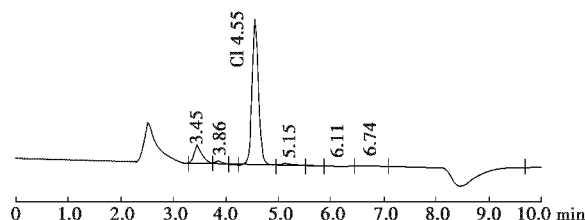


图 3 水泥样品的离子色谱图

水泥样品的色谱图如图3所示。由图3可知,氯离子的色谱峰出现在4.55 min,峰宽较窄,对称性好,与相邻峰可分开,干扰较小,说明所选用的实验条件对于测定水泥中的氯离子来说是准确可行的。

#### 2.4.3 加标回收率及方法确认

用本方法对标准样品进行加标回收实验,如表2所示。由表2可知,水泥样品中氯离子的回收率在95%~102%。用离子色谱法和磷酸蒸馏-汞盐滴定法测定水泥样品溶液中 $\text{Cl}^-$ 质量分数,2种分析方法的测定结果接近,如表3所示。表明该方法准确、可靠。

表2 水泥样品 $\text{Cl}^-$ 加标回收率

序号	加标前测定结果/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	加标量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	加标后测定结果/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	加标回 收率/%
1	3.47	2	5.28	96.53
2	3.47	4	7.38	98.80
3	3.47	6	9.62	101.58

表3 离子色谱法与磷酸蒸馏-汞盐滴定法测定结果 %

序号	离子色谱法	磷酸蒸馏-汞盐滴定法	相对偏差
1	0.0346	0.0350	1.14
2	0.0291	0.0287	1.39
3	0.0121	0.0119	1.68

### 3 结语

离子色谱法在测定水泥及水泥熟料中的 $\text{Cl}^-$ 质量分数的过程中样品前期处理简单方便,样品经超声提取、0.22  $\mu\text{m}$  微孔过滤膜过滤,以1.8 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和1.7 mmol/L  $\text{NaHCO}_3$  溶液作为淋洗液,

通过阴离子分离柱分离,最后由数据采集系统进行分析。结果表明,该方法线性范围宽,操作简单,干扰因素少,分析速度快,测定结果准确可靠,具有良好的重复性和再现性,是一种很好的测定水泥及水泥熟料中氯离子质量分数的方法,适用于实验室日常检测工作。

#### 参考文献

- [1] Kumar V. Prediction of steel reinforcement for concrete-A review [J]. Corrosion Reviews, 1998, 16(4): 317-358.
- [2] 王德志, 张金喜, 张建华. 沿海公路钢筋混凝土桥梁氯盐侵蚀的调研与分析[J]. 北京工业大学学报, 2006, 32(2): 187-192.
- [3] 颜碧兰, 江丽珍, 肖忠明, 等. GB 175—2007 通用硅酸盐水泥[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [4] 王瑞海, 倪竹君, 刘玉兵, 等. GB/T 176—2008 水泥化学分析方法[R]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] Liu Y J, Mou S F. Determination of trace levels of haloacetic acids and perchlorate in drinking water by ion chromatography with direct injection[J]. J Chromatogr A, 2003, 997: 225-235.
- [6] 闫松, 申开莲. 大气中芳香胺及吡啶类化合物的离子色谱法测定[J]. 中国环境检测, 2003, 19(2): 32-34.
- [7] 陈青川, 牟世芬. 离子色谱法在食品分析中的最新应用[J]. 色谱, 2000, 18(2): 120-124.
- [8] Stephen N W. Applications of ion chromatography in cane sugar research and process problems [J]. J Chromatogr A, 2002, 956: 187-199.
- [9] 张萍, 史亚利, 蔡亚岐, 等. 离子色谱-质谱联用测定牛奶中的高氯酸盐、溴酸盐和碘离子[J]. 分析测试学报, 2007, 26(5): 690-693.
- [10] Chen Z F, Darvell B W, Leung V W, et al. Hu-mall salivary anionic analysis using ion chromatography[J]. Archives of Oral Biology, 2004, 49: 863-869.
- [11] Sarzaninin C. Recent developments in ion chromatography[J]. J Chromatogr A, 2002, 956: 3-13. ■