

混凝土中亚硝酸根离子质量浓度的检测分析

李晓珍^{1,2}, 柳俊哲¹, 郑朝灿², 贺智敏¹, 巴明芳¹

(1. 宁波大学建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 金华职业技术学院建筑工程学院, 浙江 金华 321000)

摘要 目的 分析分光光度法、色差显定法和直接滴定法3种方法检测混凝土中亚硝酸根离子质量浓度的优缺点,并确定3种方法所适用的各种检测情况,为开发有效评价混凝土中亚硝酸根离子质量浓度的检测方法提供依据. 方法 利用分光光度法、色差显定法和直接滴定法分别定量、半定量、定性地检测混凝土中亚硝酸根离子的质量浓度. 结果 分光光度法检测出的亚硝酸根离子质量浓度低于实际掺入值,约占实际掺入的30%~60%,亚硝酸根离子并没有起到钢筋阻锈的作用,只有部分进入孔溶液的亚硝酸根离子真正起到阻锈作用;构成混凝土的水与水泥的质量比对其中亚硝酸根离子的检测结果有影响,质量比越大检测出的亚硝酸根离子质量浓度越小. 结论 直接滴定法操作简单、直接明显,能够通过观察直接地判定混凝土中亚硝酸根离子的质量浓度,但影响因素较多,且不能定量地分析;色差显定法操作起来也较方便,但是只能进行半定量分析;分光光度法能定量的分析,但该方法敏感性过高,难免出现检测误差.

关键词 钢筋混凝土;亚硝酸盐;检测方法;定量;定性

中图分类号 TU528

文献标志码 A

Detection and Analysis of Nitrite Ion Mass Concentration in Concrete

LI Xiaozhen^{1,2}, LIU Junzhe¹, ZHENG Chaocan², HE Zhimin¹, BA Mingfang¹

(1 Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo, China, 315211; 2 Faculty of Architecture and Engineering, Jinhua Polytechnic, Jinhua, China, 321000)

Abstract: Merit and demerit of direct titration, color display, and spectrophotometry applied in detecting nitrite ion mass concentration in concrete were analyzed to confirm the various conditions applicable to these methods, which provides the basis for exploring effective method to evaluate nitrite ion mass concentration in concrete. In the paper, the nitrite ion mass concentration in concrete was measured semi-quantitatively, qualitatively and quantitatively by direct titration, color display,

收稿日期:2017-09-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51478227, 51778302);浙江省公益技术研究计划项目(LGF18E080011);浙江省自然科学基金项目(LY17E080007);金华市科技计划项目(2015-3-050)

作者简介:李晓珍(1987—),女,博士研究生,主要从事工程材料方面研究.

and spectrophotometry, respectively. The results showed that the nitrite ion mass concentration measured by spectrophotometry was lower than the actual mixed value, only took up 30% ~ 60% of actual value. Nitrite ions that enters into pore solution really contribute to resist corrosion, but not all. The water - cement mass ratio of concrete affected the test results for nitrite ion contents. The measured mass concentration of nitrite ions decreased as the water - cement ratio increased. Direct titration method is simple, direct and obvious. The concentration of nitrite in concrete was directly determined by observing, but more influential factors, and cannot be quantitative analysis. Color display method is also more convenient to operate, but only semiquantitative analysis. Spectrophotometry quantitative analysis, but the sensitivity of the method is too high to inevitable the detection error.

Key words: reinforced concrete; nitrite ions; test method; quantitative; qualitative

在工程实践中,经常把阻锈剂添加到混凝土中来防止钢筋的腐蚀. 钢筋阻锈剂不但能减缓钢筋腐蚀速度而且能推迟钢筋腐蚀的起始时间^[1-3]. 目前常用的钢筋阻锈剂按使用方式不同,分为掺入型和渗透(迁移)型;按作用机理不同,分为阳极作用型、阴极作用型和混合作用型;按化学成分不同,分为无机、有机和复合型阻锈剂^[4-8]. 亚硝酸盐类钢筋阻锈剂目前被认为使用效果最为显著^[9-12]. 在美国和日本,亚硝酸钙作为低廉和优质商品大量问世,广泛得以使用^[13-14]. 近年来,在我国钢筋混凝土中亚硝酸盐也越来越多地用于建筑结构中,掺量一般是水泥质量的1%~3%. 掺量过多或过少都不能起到最佳掺入效果. 用量少时阻锈效果不明显,而用量过多对混凝土性能影响也较大^[15]. 此外,亚硝酸盐类阻锈剂属于氧化型缓蚀剂,只有在用量足够时才有缓蚀效果,否则会引起严重的局部腐蚀^[16]. 现有的建筑材料中亚硝酸根离子质量浓度的测定方法主要有放射性同位素示踪试验、胺敏电极法试验以及电化学试验等^[17]. 这些方法虽然能够在一定程度上给出亚硝酸根离子质量浓度随深度和时间的变化,但是存在试验方法复杂、试验费用昂贵,试验周期长等问题,且一般试验室很难实现^[18-19]. 笔者确定3种方法所适用的各种检测情况,研究亚硝酸盐在混凝土中的扩散行为,为亚硝酸盐在混凝土中长期阻锈提供理

论依据.

1 试验

1.1 试验材料及试件制备

1.1.1 分光光度法引入及试件制备

分光光度法是通过测定被测物质,在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度或发光强度,对该物质进行定性和定量分析的方法^[20].

笔者制作水泥净浆试块:水泥采用42.5普通硅酸盐水泥;分析纯氯化钙. 制作长宽高为40 mm×40 mm×160 mm的水泥净浆试块,采用两种配合比分别 $m_w/m_c = 0.3$ 和 $m_w/m_c = 0.4$. 两组配合比的试块中分别掺入0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%的亚硝酸钠,试件成型后在标准条件下养护7d.

1.1.2 色差显定法及直接滴定法试件制备

制作水泥砂浆试块:按 $m_{\text{水泥}}:m_{\text{砂}}:m_{\text{水}} = 1:3:0.5$ 配比配制成胶砂,试件中掺入亚硝酸钠占水泥的质量分数分别为0%、0.05%、0.1%、0.2%、0.5%和1.0%,并在标准条件下养护28d.

1.2 亚硝酸根离子质量浓度测试方法

1.2.1 分光光度法

根据《水泥化学分析方法》(GB/T176—2008)规定,将以上标养7d后的水泥净浆试块破碎并用钢制碾子碾碎,放入孔径分别为0.6 mm、0.3 mm、0.15 mm的标准方孔石筛中

振筛,然后取出0.15 mm 滤孔后的粉末,放入温度为105~110 ℃的干燥箱中干燥30 min.

每种情况的水泥浆干燥粉各取10 g 分别放入含100 mL 水的锥形瓶内,将锥形瓶放入水浴锅中保持在60 ℃,边加热边用玻璃棒搅动进行10 min,然后再将锥形瓶放入振荡器中振荡10 min. 根据《海洋调查规范》(GB12763.4—2007)规定,提取充分加热和振荡分离后的溶液10 mL 并稀释1 000 倍,取每种稀释液放入试管中至指定标线,用上海精密仪器仪表有限公司生产的722S 型分光光度计进行测量.

1.2.2 色差显定法

色差法是将以上标养28 d 后的水泥砂浆试块用切割机每20 mm 间隔切割成片,清理切割面后作为喷洒显示剂的样品. 将4,4-二苯甲烷二异氰酸酯与甲苯按体积比1:10的比例混合均匀配制异氰酸酯显示液. 待样品和显示液准备完成后,在切割后的样品上喷洒异氰酸酯显示液,用量为80 g/m²,等样品干燥2 h 后用色差计进行测定,比较被检品与较样板之间的颜色差异,输出明度L、色度a、色度b,根据3 组数据及色差ΔE 进行判断.

1.2.3 直接滴定法

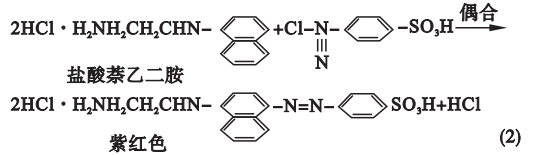
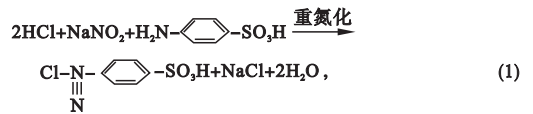
直接滴定法用于混凝土亚硝酸根离子质量浓度的测定具有试剂用量少,操作简单,快速滴定终点明显等特点,适用于定量分析混凝土中亚硝盐质量浓度的测定. 笔者将标养28 d 后的水泥砂浆试块用切割机每20 mm 间隔切割成片,清理切割面后作为喷洒显示剂的样品. 将间苯二酚和锆氧离子显色剂以及碘化钾和淀粉溶液显色剂分别喷于切割后的水泥净浆表面,观察不同亚硝酸钠质量浓度的颜色变化.

2 结果与分析

2.1 亚硝酸盐在混凝土中掺入量与检测量之间的关系

亚硝酸盐与混凝土中氨基苯磺酸起重氮化反应,生成重氮化合物,再与盐酸萘乙二胺偶合,形成紫红色的染料,其颜色的深浅与亚

硝酸根离子的质量浓度成正比. 反应的化学方程式为



分光光度法测量亚硝酸盐-氮的标准曲线试验结果如表1 所示. 其中A 为在可见光波长λ 为543 nm 下的分光度;当亚硝酸盐标准溶液体积为0 时(表1 中第二行),称其为空白液,描述其他溶液体积下对光的吸收可用其吸光度扣除空白液吸光度后的值描述(在表格中为减去空白液后A 值)空白液扣除. 根据表1 绘制亚硝酸盐-氮的标准曲线(见图1).

表1 亚硝酸盐-氮的标准曲线试验数据
Table 1 Standard curve experimental data of nitrite-N

亚硝酸盐标准溶液体积/mL	亚硝酸盐-氮浓度/(μmol·L ⁻¹)	A	减去空白液后A 值
0.00	0.00	0.002	0.000
0.10	0.25	0.016	0.014
0.20	0.50	0.028	0.026
0.50	1.00	0.062	0.060
1.00	2.00	0.103	0.101
2.00	4.00	0.210	0.208

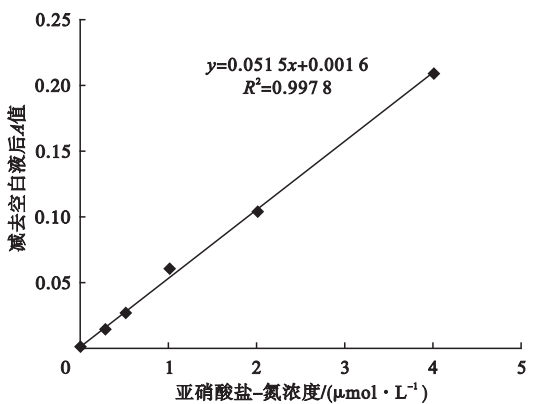


图1 亚硝酸盐-氮浓度标准曲线
Fig. 1 Nitrite-N concentrations standard curve

根据图1得到亚硝酸盐-氮浓度标准曲线的直线方程式 $y = 0.051\ 5x + 0.001\ 6$, 方程的线性相关系数 $R^2 = 0.997\ 8$. 根据试验的分光光度法测得稀释液的吸光度如表2所示. 将表2的结果带入到亚硝酸盐-氮浓度标准曲线的直线方程式中得到相应的亚硝酸根的检测值, 再将检测值按照原溶液稀释的倍数放大后与10g水泥净浆粉末中亚硝酸根

的实际掺入值相比较(见表3).

表2 不同亚硝酸离子质量浓度稀释液的吸光值
Table 2 Absorbance of dilutions with different nitrite ion concentration

添加量/%	吸光值	
	$m_w/m_c = 0.3$	$m_w/m_c = 0.4$
0.5	0.013	0.012
1.0	0.029	0.026
1.5	0.060	0.054
2.0	0.088	0.088

表3 10 g 水泥净浆粉末中亚硝酸根的检测值与实际掺入值

Table 3 Testing value and actual mixed value of nitrite ions in 10 g cement pastepowder

亚硝酸盐掺量/%	亚硝酸根 实际掺入值/ $10^2\ \mu\text{mol}$	$m_w/m_c = 0.3$		$m_w/m_c = 0.4$	
		亚硝酸根检测值/ $10^2\ \mu\text{mol}$	检测值占实际 掺入值的比例/%	亚硝酸根检测值/ $10^2\ \mu\text{mol}$	检测值占实际 掺入值的比例/%
0.5	7.246	2.129	29.4	2.007	27.7
1.0	14.493	5.239	36.1	4.638	32.0
1.5	21.739	11.307	52.0	10.235	47.1
2.0	28.986	16.852	58.1	16.232	56.0

由表3可知,检测出的亚硝酸根的物质
的量低于实际掺入值. 当亚硝酸盐的掺量为
0.5% ~ 2.0% 时,检测出的亚硝酸盐的物质
的量约占实际掺入的30% ~ 60%. 图2为亚
硝酸盐的检测值占实际值的比例随亚硝酸盐
掺量的变化规律. 由图2可以看出,随着亚硝
酸盐质量掺量的增加,被检测出的亚硝酸盐
的物质的量占实际掺入量也会随着增加;水
灰质量比对检测结果也有影响,水灰质量比
为0.4较水灰质量比0.3检测出的亚硝酸盐
的物质的量相对较少.

因此可以判断,并不是所有掺入的亚硝酸
盐都能被检测出来. 同样,将亚硝酸盐掺入到
混凝土中不能让全部亚硝酸盐起到阻锈作用,
溶解在孔溶液中的亚硝酸根离子才能移动到
钢筋表面进行阻锈或修复. 部分亚硝酸根离子
被水泥浆体粘结住而无法移动,因此这部分亚
硝酸盐可以不考虑其阻锈性,所以可以判断为
混凝土中起到实际阻锈效果的是游离的亚硝
酸根.

2.2 混凝土中亚硝酸根离子质量浓度的半
定量分析

在切割后的样品上喷洒异氰酸酯显示
液,利用色差计进行测定. 通过观察,当
 NO^{2-} 质量浓度小于0.05%时显色不明显,
当大于0.1%时显色逐渐明显;随着 NO^{2-} 质
量浓度的增加,喷上异氰酸酯显示液以后砂
浆颜色从本色到黄色再到黄褐色的变化. 笔
者通过对混凝土或砂浆表面进行简单处理,
喷洒异氰酸酯显色液后利用色差计对混凝土
或砂浆中亚硝酸根离子的质量浓度进行半定
量分析. 考虑到亚硝酸根离子与异氢酸酯显色
液的高特异性识别能力,从而避免了其他离子
的干扰,提高了检测结果的准确度. 笔者的试

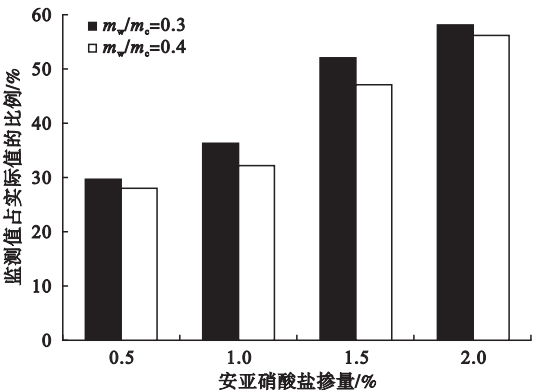


图2 亚硝酸盐的检测值占实际值的比例随亚硝酸盐掺量的变化

Fig. 2 The ratio of the nitrite value to the actual value varies with the nitrite content

验方法更直接有效,且可以作为基准组为混凝土中亚硝酸根离子的质量浓度检测做参考.

2.3 混凝土中亚硝酸根离子质量浓度的定性分析

在酸性条件下,亚硝酸盐能与间苯二酚及锆氧离子反应生成有色螯合物.将配制好的间

苯二酚和锆氧离子显色剂分别喷于切割后的水泥净浆切片表面,静置 5 min 观察不同亚硝酸盐质量浓度下的颜色变化(见图 3).

将配制好的碘化钾和淀粉溶液显色剂分别喷于切割后的水泥净浆切片表面,静置 5 min 观察不同亚硝酸钠质量浓度的颜色变化(见图 4).

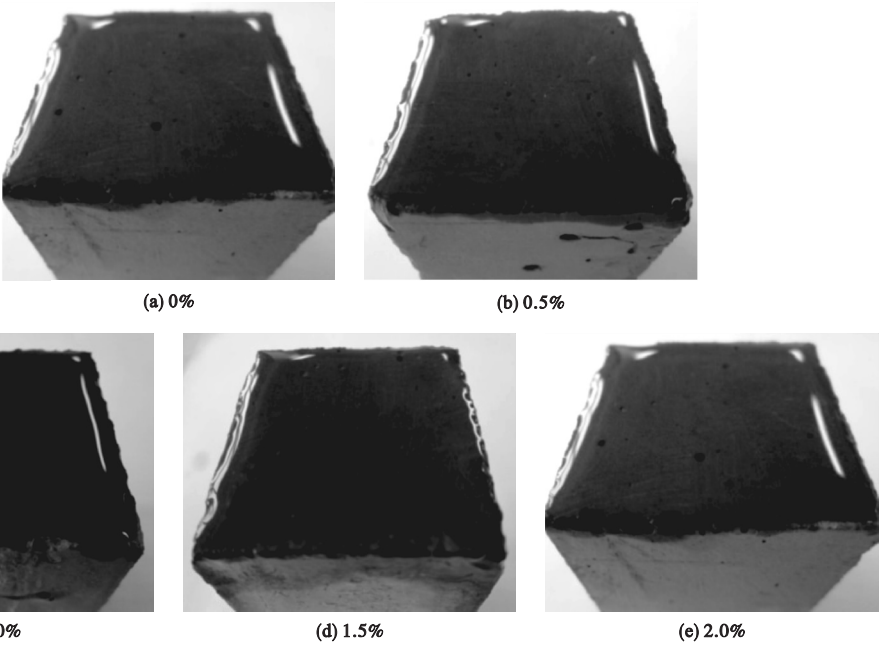


图 3 不同亚硝酸盐掺量下与间苯二酚及锆氧离子反应的颜色显示

Fig. 3 The color reaction of nitrite with resorcinol and zirconium ion at different nitrite content

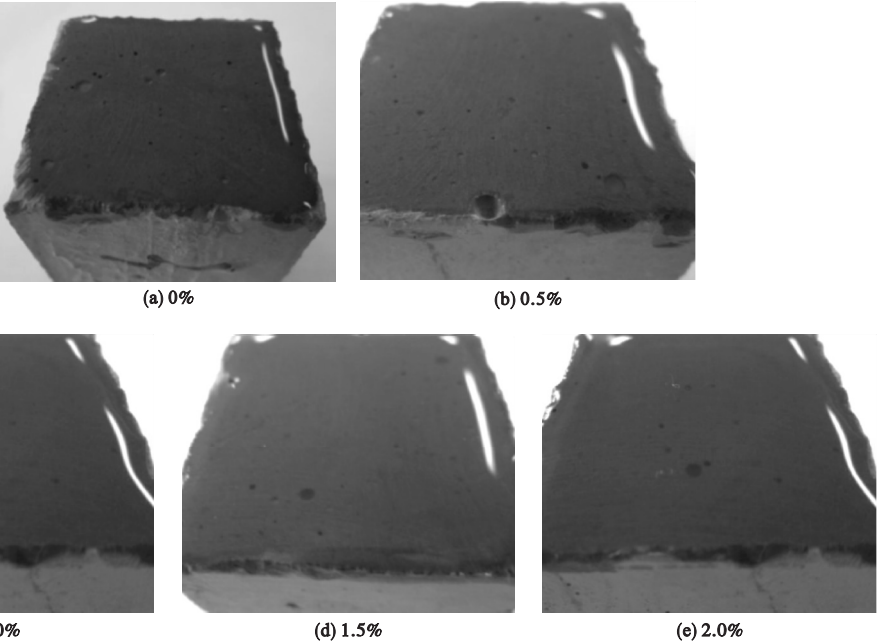
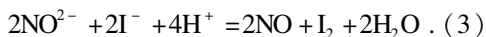


图 4 不同亚硝酸盐掺量下与碘化钾和淀粉反应的颜色显示

Fig. 4 The color reaction of nitrite with KCl and starch at different nitrite content

由图3可以看出,亚硝酸盐能与间苯二酚及钼氧离子反应生成有色螯合物,且当随着 NO_2^- 质量浓度的增加,喷上间苯二酚和钼氧离子显色剂以后水凝净浆切片颜色从本色到紫色到紫黄色的变化.酸性条件下,亚硝酸盐能氧化碘化钾,析出的碘能与淀粉反应,生成有色物,由于淀粉的不同,生成的颜色也不同,笔者试验采用的是糊精淀粉,遇碘变橙色.反应方程式为



由图4可以看出,亚硝酸盐与碘化钾和淀粉溶液反应生成有色物,且当随着 NO_2^- 质量浓度的增加,喷上碘化钾和淀粉溶液显色液以后水凝净浆切片颜色从本色到橙色渐变到黄色再到黄褐色的变化.试验应注意碘化钾溶液不能提前配置太久,要现用现配,时间太久其溶液会渐变棕色,影响效果.试验的颜色变化也可以作为基准组为检测混凝土中的亚硝酸根离子的质量浓度作参考.

3 结 论

(1)利用分光光度法能够定量的检测混凝土中亚硝酸根离子的质量浓度,且检测出的亚硝酸根离子的质量浓度低于实际掺入值,约占实际掺入的30%~60%.可见部分亚硝酸根离子并没有起到钢筋阻锈的作用,只有部分进入孔溶液的亚硝酸根离子真正起到阻锈作用.

(2)水灰质量比对混凝土中亚硝酸盐的检测结果有一定影响,随着混凝土材料水灰比的增大,检测出的亚硝酸根离子质量浓度越小,从而证明,水灰比的增大会对钢筋阻锈剂产生影响,水灰比较大时,要想达到预期阻锈效果就应该加大亚硝酸根离子的掺入量.

(3)异氰酸酯显示液与亚硝酸盐反应以后砂浆颜色从本色到黄色再到黄褐色的变化,色差显定法对检测混凝土中的亚硝酸盐能够提供半定量分析,为今后进一步检测混凝土材料找到一种新的方法.

(4)间苯二酚和钼氧离子显色剂与亚硝酸盐反应以后水泥净浆切片颜色从本色到紫色到紫黄色的变化;而碘化钾和淀粉溶液显色液使水泥净浆切片颜色从本色到紫色到紫黄色的变化;直接滴定法能够更直接通过观察判定混凝土中亚硝酸根离子的质量浓度.

(5)直接滴定法更直接明显,操作简单,但影响因素较多,且不能定量的分析;色差显定法操作起来也较方便,但是只能进行半定量分析;分光光度法能定量的分析,但该方法敏感性过高,出现检测误差也在所难免.3种检测混凝土中亚硝酸根离子质量浓度的方法,从定性到定量,3种方法各有优缺点,适用于不同的检测情况.

参考文献

- [1] BUSTAMANTE R Á, SILVA G N, QUIJANO M A. Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steels [J]. *Electrochimica acta*, 2009, 54 (23): 5393–5399.
- [2] VALCARCE M B, VAZQUEZ M. Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation; the effect of chloride and nitrite ions [J]. *Materials chemistry & physics*, 2009, 115 (1): 313–321.
- [3] 陈品龙, 杨衣博, 黄威, 等. 钢筋阻锈剂阻锈性能评价方法研究进展 [J]. *广东建材*, 2012, 28 (1): 16–19.
(CHEN Pinlong, YANG Yibo, HUANG Wei, et al. Study on rust resistance performance evaluation method of steel corrosion inhibitor [J]. *Guangdong building materials*, 2012, 28 (1): 16–19.)
- [4] BERKE N S, HICKS M C. Predicting long-term durability of steel reinforced concrete with calcium nitrite corrosion inhibitor [J]. *Cement & concrete composites*, 2004, 26 (3): 191–198.
- [5] 于蕾, 刘志勇, 左晓宝. 迁移型阻锈剂在混凝土中的传输模型 [J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42 (11): 1370–1376.
(YU Lei, LIU Zhiyong, ZUO Xiaobao. Migrating corrosion inhibitor transporting model in cement concrete [J]. *Journal of the Chinese ceramic society*, 2014, 42 (11): 1370–1376.)
- [6] 史迪, 王子潇, 刘志勇. 海砂资源化与海砂混

- 凝土耐久性研究进展[J]. 青岛理工大学学报,2014,35(4):26-31.
(SHI Di, WANG Zixiao, LIU Zhiyong. Research progress of sea sand resources and durability of sea and concrete [J]. Journal of Qingdao technological university, 2014, 35 (4): 26-31.)
- [7] 许晨,金伟良,章思颖. 氯盐侵蚀混凝土结构延寿技术初探 I:模拟孔隙液中6种胺类有机物阻锈性能分析[J]. 建筑材料学报,2014,17(4):572-578.
(XU Chen, JIN Weiliang, ZHANG Siying. Preliminary study on service life extension of concrete structures under chloride environment - electromigration and corrosion inhibition performance of six amine-based inhibitors in concrete[J]. Journal of building materials, 2014, 17(4):572-578.)
- [8] 陈明实,孙丛涛,于景飞. 钢筋阻锈剂在混凝土中的阻锈机理[J]. 混凝土,2015(6):80-83.
(CHEN Mingshi, SUN Congtao, YU Jingfei. Mechanism of corrosion inhibitor in concrete corrosion-resistant [J]. Concrete, 2015 (6): 80-83.)
- [9] GONZALEZ J A, RAMIREZ E, BAUTISTA A. Protection of steel embedded in chloride containing concrete by means of inhibitors[J]. Cement and concrete research, 1998, 28(4):577-589.
- [10] MEHTHE M A, DULAIJAN S A. Performance of generic and proprietary corrosion inhibitors in chloride-contaminated silica fume cement concrete[J]. Construction & building materials, 2009, 23(5):1768-1774.
- [11] TOMMASSELLI M A G, MARIANO N A, KURI S E. Effectiveness of corrosion inhibitors in saturated calcium hydroxide solutions acidified by acid rain components [J]. Construction & building materials, 2009, 23(1):328-333.
- [12] CHEN Wen, WU Qun, DU Ronggui, et al. State key laboratory for physical chemistry of solid surfaces[J]. Journal of functional materials, 2009, 40(4):611-614.
- [13] ANN K Y, JUNG H S, KIM H S. Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete [J]. Cement & concrete research. 2006, 36(3):530-535.
- [14] HALEEM S M A E, WANEES S A E. Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel. IV. Variation in the pitting corrosion current in relation to the concentration of the aggressive and the inhibitive anions [J]. Corrosion science, 2010, 52(5):1675-1683.
- [15] RAMAN R K S, SIEW W H. Role of nitrite addition in chloride stress corrosion cracking of a super duplex stainless steel [J]. Corrosion science, 2010, 52(1):113-117.
- [16] 施可夫. 氯离子侵蚀对钢筋混凝土的影响及预防措施[J]. 福建建材, 2012(6):10-12.
(SHI Kefu. The effect of chloride corrosion on reinforced concrete and preventive measures [J]. Fujian building materials, 2012(6):10-12.)
- [17] 黄洁,张松. 钢筋阻锈剂综述[J]. 工业建筑, 2008, 38(增刊1):828-829.
(HUANG Jie, ZHANG Song. Review of corrosion inhibitors for rebars [J]. Industrial construction, 2008, 38(S1):828-829.)
- [18] 潘崇根,杨小草,徐强. 阻锈剂在海洋工程高性能混凝土中的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(11):97-100.
(PAN Conggen, YANG Xiaocao, XU Qiang. Development of corrosion inhibitor with high-performance concrete used in ocean engineering [J]. Materials review, 2013, 27(11):97-100.)
- [19] MORRIS W, VAZGUEZ M. Corrosion of reinforced concrete exposed to marine environment: corrosion reviews [J]. Corrosion reviews, 2002, 20(6):469-508.
- [20] 陈娟华. 探讨分光光度法的应用和发展[J]. 科技风, 2011(6):60.
(CHEN Juanhua. Discussion of application and development of spectrophotometry [J]. Technology wing, 2011(6):60.)