ICS

CCS

中国工程建设标准化协会

202X-XX-XX实施

202X-XX-XX发布

混凝土中氯离子和硫酸根离子的测定

-离子色谱法

Concrete Determination of Chloride and Sulfate Ion Chromatography Method

（征求意见稿）

T/CECS 10XXX-202X

团体标准

发布

目 次

[前 言 I](#_Toc77664077)

[1 范围 1](#_Toc77664078)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc77664079)

[3 术语和定义 1](#_Toc77664080)

[4 设备与试剂 2](#_Toc77664081)

[5 试验方法 3](#_Toc77664082)

[6 数据处理 4](#_Toc77664083)

[7 精密度和准确度 5](#_Toc77664084)

[8 检出限与定量限 6](#_Toc77664085)

**Contents**

[Foreword Ⅲ](#_Toc77664077)

[1 Scope 1](#_Toc77664078)

[2 Normative references 1](#_Toc77664079)

[3 Terms and definitions 1](#_Toc77664080)

[4 Terms and definitions 2](#_Toc77664081)

[5 Test method 3](#_Toc77664082)

[6 Data processing 4](#_Toc77664083)

[7 Precision and accuracy 5](#_Toc77664084)

[8 Limit of detection and limit of quantitation 6](#_Toc77664085)

前 言

根据中国工程建设标准化协会建筑材料分会文件《关于启动2018年度第二批协会标准编制工作的通知》（建材标协字[2018]041号）要求，经广泛调查研究，认真总结实践经验，参考有关国际标准和国外先进标准，并在广泛征求意见的基础上，编制组对具体内容进行了讨论、协商和修改，最后经审查定稿。

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《标准编写规则 第10部分：产品标准》给出的规则起草。文件内容共分6个部分，主要技术内容是：范围、规范性引用文件、术语和定义、设备和试剂、试验方法、数据处理。

本文件由中国工程建设标准化协会提出。

本文件由中国工程建设标准化协会建筑材料分会专业委员会归口。

中冶建筑研究总院有限公司负责具体技术内容的解释。执行过程中如有意见或建议，请寄送中冶建筑研究总院有限公司（地址：北京市海淀区西土城路33号，邮政编码：100088，邮箱：mcctest@126.com）。

本文件负责起草单位：中冶建筑研究总院有限公司、中冶检测认证有限公司

本文件参加起草单位：中国合格评定国家认可中心、中交四航局工程研究院有限公司、北京市化工产品质量监督检验站、深圳大学土木与交通工程学院、深圳市宝安区工程质量检测中心、深圳市港嘉工程检测公司、中铁四局集团工程质量检测检测中心、北京建筑大学、江苏瑞利山河建设工程质量检测有限公司、高性能混凝土研究院、北京纽维逊建筑工程技术有限公司

本标准主要起草人：

本文件主要审查人：

混凝土中氯离子和硫酸根离子的测定-离子色谱法

# 范围

本标准规定了离子色谱法测定混凝土中氯离子与硫酸根离子含量的方法。本方法适用于混凝土拌合物，硬化混凝土和既有结构或构件混凝土中氯离子、硫酸根离子含量的测定。

# 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。

JGJ/T 322-2013 混凝土中氯离子含量检测技术规程

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 601 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 176 水泥化学分析方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

# 术语和定义

## 3.1 术语

3.1.1 混凝土拌合物 Concrete mixture

混凝土各组成材料按一定比例配合，拌制而成的尚未凝结硬化的塑性状态拌合物，称为混凝土拌合物，也称为新拌混凝土。

3.1.2 硬化混凝土 Hardened concrete

凝结硬化之后的混凝土，叫做硬化混凝土。

3.1.3 既有结构或构件混凝土Existing structural concrete or component concrete

已经存在的各种结构或构件混凝土

3.1.4水溶性氯离子和水溶性硫酸根Water-soluble chloride and water-soluble sulfate ion

混凝土中可溶于水的氯离子和硫酸根。

3.1.5 酸溶性氯离子和酸溶性硫酸根 acid-soluble chloride and acid-soluble sulfate ion

混凝土中用规定浓度的酸溶液溶出的氯离子和硫酸根。

3.1.6 标准龄期混凝土试块 Standard age concrete block

 在标准养护条件下，养护龄期为28天的混凝土试块。

3.1.7 砂浆 mortar

 本文中砂浆是指混凝土经破碎、去除石子并研磨至通过0.16mm的筛后的粉末。

## 3.2 符号

*ci* —溶液中离子的浓度

*c0* —空白试验溶液中离子的浓度

*m* —砂浆的质量

*mi*—混凝土中离子的质量

*ωi*—硬化混凝土中离子含量占砂浆质量的百分比

# 设备与试剂

## 设备

4.1.1 离子色谱仪：由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统, 满足GB/T 36240 离子色谱仪中的性能要求。

色谱柱：阴离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）和阴离子保护柱。一次进样可测定本方法规定的 2种阴离子。

阴离子抑制器。

电导检测器。

4.1.2 抽气过滤装置：配有孔径≤0.45 µm的醋酸纤维或聚乙烯滤膜。

4.1.3 一次性水系微孔滤膜针筒过滤器：孔径 0.45 μm。

4.1.4 一次性注射器：1 mL~10 mL。

4.1.5 天平：可精确至0.0001g；可精确至0.01g。

4.1.6 电热鼓风干燥箱：加热温度范围室温~250℃，控温精度±1℃。

4.1.7 箱式电阻炉：加热温度范围室温-1000℃，±5℃。

4.1.8 试验筛：孔径0.16mm。

4.1.9 破碎、研磨设备：100×60型颚式破碎机、粉碎磨样机及研钵、锤子等工具。

4.1.10 玻璃器皿：容量瓶100mL、1000mL、2000 mL，移液管5 mL、10 mL、20mL、100 mL，三角烧瓶250mL，烧杯250mL、1000mL，干燥器、表面皿等。

4.1.11快速定性滤纸、试验电炉等其他实验用品和设备。

## 试剂

4.2.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂。

4.2.2 实验用水：电阻率≥18MΩ·cm（25℃），并经过 0.45 µm 微孔滤膜过滤的去离子水。

4.2.3 氯化钠（NaCl）：使用前应于 500℃~600℃灼烧至恒量后，置于干燥器中保存。

4.2.4 无水硫酸钠（Na2SO4）：使用前应于 105℃~110℃干燥至恒量后，置于干燥器中保存。

4.2.5 无水碳酸钠（Na2CO3）：使用前应于 270℃~300℃灼烧至恒量后，置于干燥器中保存。

**注1：4.2.3~4.2.5条中恒量的步骤参照GB/T176-2017中4.6条，连续2次称量之差小于0.5mg时，即达到恒量。**

4.2.6 碳酸氢钠（NaHCO3）：使用前应置于干燥器中平衡 24h。

4.2.7 氯离子标准贮备液：ρ（Cl-）= 1000 mg/L。

准确称取1.6485g氯化钠（4.2.3）溶于适量水中，全量转入1000mL容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于4℃以下冷藏、避光和密封可保存 2个月。亦可购买市售有证标准物质。

4.2.8 硫酸根标准贮备液：ρ（SO42-）= 1000 mg/L。

准确称取1.4792 g无水硫酸钠（4.2.4）溶于适量水中，全量转入1000 mL容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于4℃以下冷藏、避光和密封可保存2个月。亦可购买市售有证标准物质。

4.2.9 混合标准使用液 ：ρ（Cl-，SO42- ）=200 mg/L

分别移取100.0 mL氯离子标准贮备液（4.2.7）、100.0 mL硫酸根标准贮备液（4.2.8）于1000 mL容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀,配制成含有200 mg/L 的Cl-和200 mg/L的SO42-的混合标准使用液。

4.2.10 淋洗液

根据仪器型号及色谱柱说明书中的使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

碳酸盐淋洗液：*c*（Na2CO3）=3.2 mmol/L，*c*（NaHCO3）= 1.0 mmol/L。准确称取0.6784g碳酸钠（4.2.5）和0.1680g碳酸氢钠（4.2.6），分别溶于适量水中，全量转入2000 mL容量瓶，用水稀释定容至标线，混匀。

4.2.11 硝酸（HNO3）：密度1.42g/cm3。

# 试验方法

5.1 试样的取样及制备

按照JGJ/T 322-2013中4、5、6中取样和试件制作的相关规定，保证送往实验室的样品应是具有代表性的样品。混凝土拌合物的取样应自加水搅拌后2h内完成，取样数量应不少于3L。硬化混凝土试样宜采用标准龄期养护的试件，取样数量应以3个为一组；既有结构或构件混凝土可采取钻芯取样，相同混凝土配合比的芯样为一组，每组数量一般应不少于3个。样品的制备按照JGJ/T 322-2013中4.2.6、5.3.2、6.2.5条款进行。

5.2 试样的测定

5.2.1 样品处理

5.2.1.1 混凝土拌合物中水溶性氯离子、硫酸根样品的处理：称取500g砂浆，精确至0.01g，置于1000mL的烧杯中，加入500mL去离子水，搅拌均匀后，盖好表面皿，加热煮沸5min，停止加热，静置冷却至室温，用快速定性滤纸过滤，收集滤液，待测。

5.2.1.2 硬化混凝土及既有结构混凝土中水溶性氯离子、硫酸根样品的处理：称取20.00g磨细的砂浆粉末，精确至0.01g，置于250mL三角烧瓶中，加入100mL去离子水，摇匀后，盖好表面皿，加热煮沸5min，静置冷却至室温，用快速定性滤纸过滤，收集滤液于100mL容量瓶中并定容至刻度，摇匀待测。

5.2.1.3 硬化混凝土及既有结构混凝土中酸溶性氯离子、硫酸根样品的处理：称取10g试样，精确至0.0001g，置于250mL三角烧瓶中，加入30mL水，摇动至试样完全分散，再加入0.5mL硝酸（4.2.11）及30mL水，加热煮沸2min，静置冷却至室温，用快速定性滤纸过滤，收集滤液于100mL容量瓶中并定容至刻度，摇匀待测。

5.2.2 离子色谱分析参考条件

根据仪器的使用说明书优化测量条件或参数，可按照实际样品的基体及组成优化淋洗液浓度。以下给出的离子色谱分析条件供参考：

碳酸盐淋洗液，流速0.7 mL/min，抑制型电导检测器，连续自循环再生抑制器，CO2抑制器。进样量：20 µl。此参考条件下的阴离子标准溶液色谱图见图 1。

5.2.3 标准曲线的绘制

分别准确移取0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、5.0 mL、10.0 mL、20.0 mL混合标准使用液（4.2.9）置于一组100mL的容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀，配制成6个不同浓度的混合标准溶液系列，标准溶液系列质量浓度见表1。

图1 碳酸盐系统的氯离子与硫酸根参考谱图



1-氯离子 2-硫酸根

按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积（或峰高）。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高)为纵坐标，绘制标准曲线。

表1 氯离子与硫酸根标准溶液系列

|  |  |
| --- | --- |
| 离子名称 | 标准溶液系列浓度（mg/L） |
| 氯离子 | 0.00 | 2.00 | 4.00 | 10.0 | 20.0 | 40.0 |
| 硫酸根 | 0.00 | 2.00 | 4.00 | 10.0 | 20.0 | 40.0 |

5.2.4 按照5.2.2的色谱条件，将样品溶液注入离子色谱仪，样品中的氯离子与硫酸根经阴离子色谱柱交换分离，抑制型电导检测器检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

**注 2：若测定结果超出标准曲线范围，应将样品溶液用水稀释处理后重新测定；可预先稀释后试进样，再根据所得结果选择适当的稀释倍数进行重新进样分析，同时记录样品稀释倍数（*f*）。**

5.2.5 空白试验

按照5.2.1中步骤，不加样品制备试剂空白溶液，并按5.2.4步骤进行测定。

#  数据处理

6.1结果计算

6.1.1 混凝土拌合物中的水溶性氯离子与硫酸根含量

 每立方米混凝土拌合物中水溶性氯离子与硫酸根的质量按下式计算：
$m\_{i}=\left(c\_{i}-c\_{0}\right)×\left(m\_{B}+m\_{s}+2m\_{w}\right)$ ………………（1）

*mi*—每立方米混凝土拌合物中水溶性氯离子或硫酸离子质量（kg），精确至0.01kg；

*ci*—试验测定滤液中水溶性氯离子与硫酸根的浓度，mg/L；

*c0*—空白试验测定溶液中水溶性氯离子与硫酸根的浓度，mg/L

*mB*—混凝土配合比中每立方米混凝土的胶凝材料用量，kg；

*ms*—混凝土配合比中每立方米混凝土的砂用量，kg；

*mw*—混凝土配合比中每立方米混凝土的用水量，kg。

混凝土拌合物中水溶性氯离子与硫酸根占水泥质量的百分比按下式计算：

$ω\_{i}=\frac{m\_{i}}{m\_{c}}×100$ ………………（2）

*ωi*-混凝土拌合物中水溶性氯离子与硫酸根占水泥质量的百分比，%；精确至0.001%；

*mc*-混凝土配合比中每立方米混凝土的水泥用量，kg。

6.1.2 硬化混凝土及既有结构中水溶性氯离子与硫酸根结果计算

水溶性氯离子与硫酸根的质量分数*ωw*按下式计算：

 $ω\_{w}=\frac{\left(c\_{w}-c\_{0}\right)×10^{-4}×f}{m}×100$ ………………（3）

*ωw*—硬化混凝土中水溶性氯离子与硫酸根占砂浆质量的百分比，%，精确至0.001%；

*c*w—试验测定溶液中水溶性氯离子与硫酸根的浓度，mg/L；

*c0* —空白试验测定溶液中水溶性氯离子与硫酸根的浓度，mg/L；

*m* —砂浆样品的质量，g。

6.1.3 硬化混凝土及既有结构中酸溶性氯离子与硫酸根含量结果计算

酸溶性氯离子与硫酸根的质量分数ωs按下式计算：

 $ω\_{is}=\frac{\left(c\_{s}-c\_{0}\right)×10^{-4}×f}{m}×100$ ………………（4）

*ωs*—硬化混凝土中酸溶性氯离子与硫酸根含量占砂浆质量的百分比，%，精确至0.001%；

*cs*—试验测定溶液中酸溶性氯离子与硫酸根的浓度，mg/L；

*c0* —空白试验测定溶液中酸溶性氯离子与硫酸根的浓度，mg/L；

*m* —砂浆样品的质量，g。

6.2数据处理

6.2.1试验结果取全部试样的试验数据的算术平均值，保留3位有效数字。

6.2.2计算值的修约方法采用GB/T 8170中规定的数值修约方法。

#  精密度和准确度

7.1同一样品实验室内6次平行测定的相对标准偏差见表2。

表2 精密度测定数据表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定次数/分析项目 | 混凝土拌合物中水溶性离子（mg/L） | 硬化混凝土及既有结构混凝土中水溶性离子（mg/L） | 硬化及既有结构混凝土中酸溶性离子（mg/L） |
| 氯离子 | 硫酸根 | 氯离子 | 硫酸根 | 氯离子 | 硫酸根 |
| 1 | 0.820 | 0.320 | 1.15 | 1.931 | 2.70 | 26.02 |
| 2 | 0.930 | 0.183 | 1.17 | 1.870 | 2.67 | 26.05 |
| 3 | 0.810 | 0.211 | 1.23 | 1.870 | 2.59 | 26.11 |
| 4 | 0.970 | 0.221 | 1.29 | 1.974 | 2.73 | 26.03 |
| 5 | 0.880 | 0.129 | 1.09 | 1.857 | 2.64 | 26.15 |
| 6 | 1.01 | 0.133 | 1.12 | 1.921 | 2.71 | 26.14 |
| 相对标准偏差（%） | 6.67 | 5.12 | 5.67 | 3.82 | 3.95 | 5.03 |

7.2对混凝土样品进行加标回收率测定，见表3。

表3 加标回收率测定数据表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  样品名称 | 离子名称 | 原样含量(mg/L) | 加标量(mg/L) | 回收率（%） |
| 混凝土拌合物中水溶性离子 | 氯离子 | 0.750 | 0.500 | 96.1-108.2 |
| 硫酸根 | 20.0 | 10.0 | 93.2~109.1 |
| 硬化及既有建筑混凝土中水溶性离子 | 氯离子 | 1.12 | 1.00 | 95.3-103.0 |
| 硫酸根 | 0.360 | 0.200 | 94.2-102.1 |
| 硬化及既有建筑混凝土中酸溶性离子 | 氯离子 | 2.23 | 1.00 | 95.7-107.0 |
| 硫酸根 | 18.3 | 10.0 | 93.2-105.2 |

# 检出限与定量限

按本标准测定，当注入离子色谱仪的进样量为20uL时，所测溶液中的氯离子检出限为0.009mg/L，定量限为0.036mg/L；硫酸根的检出限为0.058mg/L，定量限为0.232mg/L。