

Analysis and Research on detection technology in cement chemical analysis

Aichun Gao Yun Miao Zhiqiu Wu

Huai'an Construction Engineering Quality Inspection Center Co., Ltd., Huai'an, Jiangsu, 223003, China

Abstract

Cement plays a vital role in the construction industry. Its main functions include cementation, building structural materials, waterproof materials, thermal insulation materials, fire-resistant and refractory materials, masonry materials, plastering and leveling materials, floor materials, inorganic coating decorations, plates, urban environmental construction and other applications; In addition to the physical properties of cement, the chemical composition has an important impact on the performance and appearance characterization of cement, so the content of chemical composition of cement is particularly important, and the chemical analysis and detection of cement is an important means to ensure the quality of cement. This paper mainly expounds the chemical composition of cement and the importance of chemical analysis technology, and analyzes the common cement chemical analysis methods and instrumental analysis and detection technology, which can adapt to different technologies in practical application, in order to provide technical reference for cement enterprises and relevant departments, and promote the development and application of detection technology in cement industry.

Keywords

chemical analysis of cement, detection technology, importance

水泥化学分析中的检测技术分析与研究

高艾春 缪赞 吴志球

淮安市建筑工程质量检测中心有限公司, 中国·江苏 淮安 223003

摘 要

水泥在建筑行业中扮演着至关重要的角色,它的主要作用包括胶凝作用、建筑结构用材料、防水材料、保温材料、防火耐火材料、砌筑材料、抹灰找平材料、地坪材料、无机涂料装饰品、板材、城市环境建设和其他方面的应用;水泥性能除了物理性能外,化学成分对水泥性能和外观表征有着重要影响,因此水泥化学成分含量显得尤为重要,水泥化学分析检测是保证水泥质量的重要手段。本文主要阐述水泥的化学成分与化学分析技术的重要性,并分析常用水泥化学分析方法和仪器分析检测技术,在实际应用中可适应不同技术以期水泥企业和有关部门提供技术借鉴,促进水泥工业检测技术的发展和运用。

关键词

水泥化学分析、检测技术、重要性

1 引言

水泥作为胶凝材料,能够将碎石或砖块牢固地粘结在一起,形成稳定的结构,与砂石、外加剂、掺合料、钢筋混合制成的钢筋混凝土,是现代建筑中不可或缺的建筑材料,适用于桥梁、隧道、海防工程等多种场合;水泥的防水性能使其成为长效环保的防水材料,通过调节水气作用,阻止水分渗透;此外,水泥还可以与其他材料结合,制作出具有良好保温性能的材料,如发泡混凝土和保温板。在防火领域,

水泥与耐火材料结合,可以生产出高性能的防火材料。水泥还广泛用于生产各种砌筑用砖和抹灰找平材料,以及地坪系统和装饰品。在城市环境中,水泥可以制成透水砖和城市雕塑等,美化城市景观,在军事、航空、核工业等领域也有广泛应用。

2 水泥的化学成分与化学分析的重要性

水泥化学成分^[1]是由氧化钙(CaO)、三氧化二铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、三氧化二铁(Fe_2O_3)等组成。在生产和制备水泥时,参与反应的原材料经过一系列复杂的物理化学反应,生成硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、铝酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)与铁铝酸四钙($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)等不同类型的胶凝物质,其组成与

【作者简介】高艾春(1984-),男,中国江苏淮安人,本科,高级工程师,从事建筑材料检测与研究、绿色建材检测与评价等研究。

结构特性直接影响着水泥的基本性质。同时水泥中存有的微量的氧化镁 (MgO)、三氧化硫 (SO_3)、氧化钠 (Na_2O)、氧化钾 (K_2O)、二氧化钛 (TiO_2) 等元素,不但对其性能有重要影响,而且胶凝形成的水泥制品也有着至关重要的作用;如氧化镁 (MgO) 含量高,容易引起混凝土体积不稳定性;三氧化硫 (SO_3) 则可调控水泥凝结时间等等,可以看出水泥化学成分分析与实际生产密不可分。

随着社会高质量发展,科技日新月异,参加生产和制备水泥的各种原材料在某种程度上发生微妙的变化,常规性的物理性能指标已不满足材料的发展,水泥中的化学成分对耐久性影响越来越明显,水泥化学分析方法在具体应用中需要谨慎选择,常规方法、仪器分析技术均为水泥化学成分的精确检测的手段,是水泥生产商和建筑施工过程质量控制的重要组成部分。

在水泥生产中,采用化学分析方法对掺配原材料进行实时监测,保证各种原材料化学指标符合要求,对调整材料之间的配合比、保证各项技术指标满足技术要求,从而保证产品质量的稳定性起到决定性作用。比如,通过对生料中氧化钙 (CaO)、三氧化二铝 (Al_2O_3)、二氧化硅 (SiO_2)、三氧化二铁 (Fe_2O_3) 的含量进行精准检测,可以调节材料之间的比例,实现熟料中矿物成分的优化,从而提升水泥的强度等综合性能。

在建筑工程施工过程中,可根据水泥的化学成分分析结果,合理地选用不同种类的水泥,以适应不同气候环境,保证了建筑物的安全、耐用^[2]。

3 适用于水泥化学分析的仪器分析技术

3.1 可见分光光度法

可见分光光度法是通过检测被测物体在不同波长下吸收特征定量检测物体的光谱信息。水泥中二氧化硅 (SiO_2) 和三氧化二铝 (Al_2O_3) 是一种常用的检测方法。比如,在二氧化硅 (SiO_2) 的检测中,先利用硅钼蓝分光光度法,在特定的条件下,检测其吸收光谱,再由标准曲线推算出硅钼蓝的含量。该方法设备简单,成本低廉,操作简便,但其检测步骤较为繁琐,需对样品前处理、显色等步骤繁琐,且检测时间长,对复杂样本的检测精度有一定的影响。

利用该技术进行实际应用,如利用可见分光光度法对城市道路基层使用的一批普通硅酸盐水泥(缓凝型)中可溶性二氧化硅 (SiO_2)、三氧化二铁 (Fe_2O_3)、二氧化钛 (TiO_2)、五氧化二磷 (P_2O_5) 的测定含量进行检测。测试人员按照 GB/T 176-2017《水泥化学分析方法》标准规定要求的进行操作,优先绘制标二氧化硅 (SiO_2)、三氧化二铁 (Fe_2O_3)、二氧化钛 (TiO_2)、五氧化二磷 (P_2O_5) 含量标准曲线,10mm比色皿,以水作参比,分别于波长 660nm、510nm、420nm、730nm 处测定溶液的吸光度。并建立的吸光度与之相对应二氧化硅 (SiO_2)、三氧化二铁 (Fe_2O_3)、二氧化钛 (TiO_2)、五氧化二

磷 (P_2O_5) 含量的函数,为保证数据的精准可靠及满足重复性误差,相关系数 r 均应大于 0.9995;样品测试与标准曲线同等条件。

3.2 原子吸收光谱法 (AAS)

原子吸收光谱法是基于气态原子对紫外光和可见光范围的相对应原子共振辐射线的吸收强度来定量被测元素含量的基础分析方法。通过将试料溶液进行原子化处理,即将其液体加入原子化器中,使其在较高温度下被激发形成基态的原子蒸汽,在待测化学元素被对应特征谱线光穿过原子蒸汽时,原子的基态会吸收与之共鸣的谱线光,从而削弱光的强度。依据朗伯-比耳定律,特征谱线光强衰减的大小与其在原子蒸汽中的浓度呈线性关系,按照标准规定,确定浓度线性范围,利用标准物质建立吸光度与浓度的关系,将不同化学元素的吸光度值与其对应标准曲线进行比较,可以检测出水泥中化学成份的含量。原子吸收光谱法 (AAS) 具有高选择性等特点,在水泥检测中特别适合于氧化钾 (K_2O)、氧化钙 (CaO)、三氧化二铁 (Fe_2O_3)、三氧化二铝 (Al_2O_3)、氧化锰 (MnO)、氧化锌 (ZnO) 等常量元素的检测。

原子吸收光谱法(火焰)原操作简单,适合高浓度元素的分析。

原子吸收光谱法(石墨炉)具有很高的灵敏度,可以实现 ppb 量级的微量元素的测试,但是需要耗费大量的时间和苛刻的实验条件。

原子吸收光谱法 (AAS) 不足之处在于,一次仅能检测一种元素,且在检测多个元素时,需要不断地切换元素阴极灯,效率不高,适用于较多数量样品。

3.3 X 射线荧光光谱法

X 射线荧光光谱法是根据 X 光和物质内部原子结构发生反应而生成的光谱。当高能 X 射线辐照水泥材料时,其内部原子层的电子被激发,外层的电子跃迁填充内部缺陷,并释放出具有特殊能量的 X 射线,称为“荧光 X 射线”。各种化学元素在一定条件下能产生具有不同的能量及波长的 X 射线,因此,我们可以利用 X 射线特性和它们之间的量化关系,实现对水泥中化学元素进行定性和定量。在实际应用中“X 射线荧光光谱法”可快速、准确的扫描出各种化学元素,极大地提高了检测的效率,且该方法对试样可以做到无损检测。X 射线荧光光谱技术的进步,使其在高精度检测水泥化学组分方面取得了较大的进展。但是,X 射线荧光光谱 (XRF) 技术也有其局限性,如对氢气 (H_2)、氦气 (He)、锂 (Li) 等轻元素的探测灵敏度不高,以及易受基质干扰和基质修正等问题。

利用该技术进行实际应用,比如,需要对 P·O42.5 普通硅酸盐水泥进行化学成分检测,并对其进行主要化学成分检测。根据 GB/T 176-2017《水泥化学分析方法》标准规定,采用四分法将水泥试样缩分至约 100g,将水泥试样研磨至

细,使其全部通过 150mm 标准方孔筛,充分混匀,装入干净、干燥的样品瓶中,密封后进一步混匀待测(为防止吸潮,迅速进行样品制备),再按照标准规定的要求和仪器设备说明书制备“玻璃熔片”。应用某公司生产的 XRF 光谱仪,利用标准样品进行标定和标准曲线的绘制,同等条件下对水泥试样中二氧化硅(SiO_2)、氧化钙(CaO)、三氧化二铁(Fe_2O_3)、氧化镁(MgO)、氧化钾(K_2O)、钠化钾(Na_2O)、二氧化钛(TiO_2)、氯离子(Cl^-)、五氧化二磷(P_2O_5)等化学成分进行快速扫描定性、定量分析^[5]。

3.4 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)的原理是利用电感耦合等离子体作为激发光源,根据处于激发态的待测元素原子回到基态时发射的特征谱线对待测元素进行分析。

试料经氢氟酸-高氯酸分解,盐酸浸取,溶液经 ICP-OES 检测,不同元素的原子在激发或电离时可发射出特征光谱,分别测定待测元素的发射光谱强度。特征光谱的强弱与试样中原子浓度有关,通过与标准溶液相对应的元素光谱强度进行比较,定量测定试样中三氧化二铁(Fe_2O_3)、三氧化二铝(Al_2O_3)、氧化镁(MgO)、二氧化钛(TiO_2)、氧化钾(K_2O)、氧化钠(Na_2O)、氧化锰(MnO)、氧化锌(ZnO)、五氧化二磷(P_2O_5)、三氧化硫(SO_3)含量。

根据使用的仪器型号,选择适当的工作参数(如功率,观察高度,清洗时间等),分别测定空白溶液、标准溶液(合适的浓度)、上述待测液中各待测元素的发射光谱强度。测定波长参考厂家推荐值。电感耦合等离子体发射光谱法推荐使用波长参见 GB/T 176-2017《水泥化学分析方法》附录 C 的有关规定,可同时测出多元素结构。

3.5 电感耦合等离子体发射质谱法(ICP-MS)

ICP-MS 全称是电感耦合等离子体-质谱法,它是一种将 ICP 技术和质谱技术结合在一起的分析仪器。ICP-MS 法具有样品制备和进样技术简单、质量扫描速度快、运行周期短、所提供的离子信息受干扰程度小等优点。对于大多数元素而言,有着极低的检出限,被公认为最理想的无机元素分析方法。ICP-MS 法几乎可以分析元素周期表中所有金属元素,检测限在 1ppt 以下,同时也可以分析绝大部分非金属元素。

ICP-MS 的制样过程要求样品可以溶解于酸中,配成离子溶液,使待测元素以离子形式存在。若样品不溶于强酸,需对样品进行前置处理,一般为空气中灼烧使待测元素变成金属氧化物形式存在。对溶于酸的样品(金属氧化物),直接溶于盐酸、硝酸、硫酸、王水等酸性溶液中,确保浓酸原始体积小于稀释后总体积的 5%(酸度小于 5%)。样品溶液送样浓度要求待测各种离子浓度均在 1~10ppm(ppm 为质量分数百万分之一)之间。

3.6 其他检测技术

3.6.1 电位滴定法

电位滴定法是通过电位的变化来确定滴定终点的方法,特别适用于化学反应的平衡常数较小、滴定突跃不明显或试液有色、呈现浑浊的情况。电位滴定法不需要颜色指示剂,通过电位值判断滴定终点。锁定滴定参数后可保证每一个样品的滴定过程完全一致。整个方法不受环境和人为因素的干扰,在水泥化学分析中特别适用于氯离子含量检测,在目前仪器发展中,全自动电位滴定仪的出现,减少了人工误差。

全自动电位滴定可实际应用于 GB/T 176-2017《水泥化学分析方法》、GB/T 601-2016《化学试剂 标准滴定溶液的制备》标准中涉及的标准溶液标定。

3.6.2 离子色谱法

离子交换色谱法(离子色谱法)是利用离子交换原理和液相色谱技术的结合来测定溶液中阳离子和阴离子的一种分离分析方法。凡在溶液中能够电离的物质通常都可以用离子交换色谱法进行分离。它不仅适用于无机离子混合物的分离,亦可用于有机物的分离,因此应用范围较广。

目前常用的离子交换树脂分为三种形式,一是常见的纯离子交换树脂。第二种是玻璃珠等硬芯子表面涂一层树脂薄层构成的表面层离子交换树脂,第三种为大孔径网络型树脂。它们各有特点,例如第二种树脂有很高的柱效,但它的柱容量不大;第三种树脂适用于非水溶液中物质的分离,因为它们的孔径和内表面积大,不需要用水溶胀,便可满意地使用。典型的离子交换树脂是由苯乙烯和二乙烯基苯交联共聚而成。

在实际应用中,离子色谱法可测试,如水泥中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等阴阳离子,与之对应的化学成分为氯离子、硫化物及硫酸盐、氧化钾、氧化钠、氧化镁等,充分利用仪器的基本功能原理来解决问题,检测数量级可达 ppb 级。

4 结论

总之,水泥化学分析检测技术对于保证水泥质量,促进建筑工程的安全性和耐久性具有重要意义。不同仪器分析方法适用于不同类型的检测需求,不同检测方法各有侧重点,在使用时要根据分析目的、样本特点和费用要求,进行科学的选择。

参考文献

- [1] 潘飞.建筑材料化学检测影响因素分析及应用[J].科技与创新,2024,(06):169-171,176.
- [2] 国家水泥质量检验检测中心权威发布“天宝华瑞杯”全国第十九次水泥化学分析大对比获奖单位名单[J].中国水泥,2024,(S2):307-314.
- [3] 朱殊.应用X射线荧光分析方法检测水泥及相关样品中化学成分的方法验证[J].建材发展导向,2023,21(16):12-14.