

文章编号:0451-0712(2007)03-0046-04

中图分类号:U416.2

文献标识码:A

水泥稳定粒料水泥剂量 EDTA 滴定方法的研究

沈卫国¹, 周明凯¹, 杨志峰^{2,3}, 余秀峰³

(1. 武汉理工大学硅酸盐工程教育部重点实验室 武汉市 430070;

2. 交通部公路研究所 北京市 100088; 3. 武汉理工大学材料学院 武汉市 430070)

摘 要: 水泥剂量对水泥稳定粒料路面基层材料性能的影响较大。由于一些试验工作者对试验方法的理解程度和操作水平的差异,水泥剂量的试验结果存在较大的离散,难以起到控制生产质量的目的。对 EDTA 滴定法的原理进行了阐述,并研究了影响 EDTA 滴定法数据离散性的因素。研究表明:用 2.36 mm 粒径以下颗粒绘制的标准曲线离散比较小,不同粒径颗粒的 EDTA 消耗量相差很大,取样的代表性是试验成功的关键。就此,提出了一种取样方式,大幅度降低了 EDTA 滴定法测试水泥剂量的离散性,增大了水泥剂量滴定值的可信度。

关键词: 水泥稳定粒料; EDTA 滴定法; 原理; 离散性

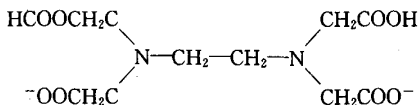
随着我国公路建设等级的提高,对路面基层的要求也越来越高,对材料的类型选择和施工控制也有了更高的要求。我国高速公路所使用的路面基层材料主要有两种,即水泥稳定粒料(碎石、砂砾)和二灰稳定粒料(碎石、砂砾),其中绝大部分为水泥稳定粒料^[1]。水泥剂量是水泥稳定粒料的最为重要的控制指标之一,水泥剂量过低会达不到设计的承载力即强度的要求,过高则难以保证基层材料的抗裂性。大量的研究证实,当水泥剂量超过6%后,水泥稳定基层的干缩率大幅度增加^[2]。我国《公路路面基层施工技术规范》(JTJ 034—2000)规定了混合料的水泥剂量不应大于6.0%^[3],而法国要求不大于5%。可以认为,如何准确控制水泥剂量对基层质量的控制至关重要。但实际上有些公路建设单位用EDTA 滴定法和直读式测钙仪测出的水泥剂量与设计值之间相差甚远,难以起到控制质量的作用。因此,有的建筑工地同一层次的基层钻芯强度,小的只有2 MPa,大的达到10 MPa^[1]甚至更高,这种现象并不少见。由于EDTA 方法所得的水泥剂量检测结果离散过大,往往使得它不能有效起到控制水泥剂量的作用。造成检测结果离散的根本原因是取样方法上的问题。《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》(JTJ 057—94)^[4]规定,从混合料中取300 g 混合料做水泥剂量分析。300 g 混合料中的水泥剂量很

难代表混合料中水泥剂量的实际水平,加之一些试验工作者自身取样上的随意性,以及对规范条文的误解,使得水泥剂量这个重要的检测控制指标出现了严重的失实,助长了一些建设单位编造试验数据的现象,有些公路竣工报告中水泥剂量的变异性小得令人生疑。本研究对EDTA 滴定方法的基本原理进行了探讨,揭示了试验结果离散性的根本原因,并推荐了一种可以有效消除离散性的取样方法。

1 EDTA 滴定法的原理

1.1 EDTA 的特点

EDTA 滴定法是一种配位滴定法,自从1945年滴定分析中引入乙二胺四乙酸(EDTA)类胺酸类配合物,使得配位滴定方法成为一种重要的滴定方法被广泛应用。乙二胺四乙酸简称EDTA或EDTA酸,由于其在水中的溶解度小(22℃时100 ml溶解量为0.02 g),不宜作滴定剂,实际上用作滴定剂的是乙二酸四乙酸钠盐,被习惯称作EDTA或EDTA二钠盐,22℃时100 ml溶解量为11.1 g(0.3 mol · L⁻¹),pH值约为4.4^[5]。EDTA离子的结构式如下:

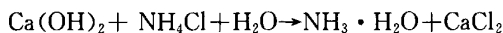


EDTA 金属离子的螯合物有以下特点:(1)螯合物的组成简单,绝大多数形成1:1的螯合物;(2)EDTA 的配位能力强,能和多种金属离子形成十分稳定的螯合物;(3)EDTA 的螯合物易溶于水,使用方便^[5]。

1.2 EDTA 滴定法的原理

根据交通部《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》(JTJ 057-94),其滴定步骤与原理如下。

(1)在盛试样的容器中加入 600 ml 10%的 NH_4Cl 溶液。水泥稳定混合料中加入 NH_4Cl 溶液起到溶解 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的作用,使本来微溶的水化产物转变成了易溶的 CaCl_2 。其化学反应如下:



(2)搅拌3 min 并静置4 min。这样可保证充分生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 并溶解形成清液。但搅拌和静置的时间也不可太长,否则有更多的水泥水化以及其他的产物转变成 CaCl_2 ,使得EDTA 滴定值偏大。因此,静置时间要准确而不可随意变化。

(3)用移液管吸取上层清液10 ml,加入50 ml 的 NaOH 溶液。加入 NaOH 溶液起调节溶液pH 值的作用,使溶液的pH 值控制在12.5~13.0 之间。因为水泥和集料中都存在 Mg^{2+} 离子,在pH 值大于11 时 Mg^{2+} 离子形成极其难溶的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,从而避免了 Mg^{2+} 离子对滴定的干扰。 NaOH 溶液中应加入适量三乙醇胺,其作用是它可以与水泥和集料中存在的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 形成更为稳定的配合物,避免了其对 Ca^{2+} 离子滴定的干扰。

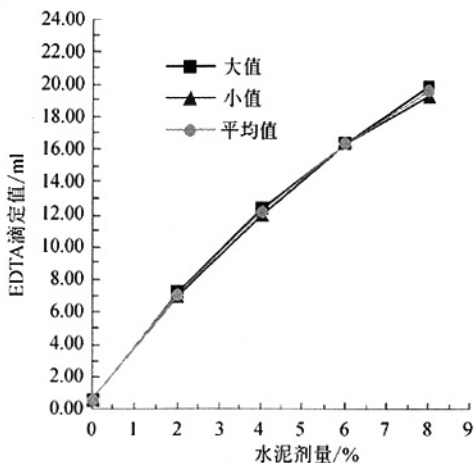
(4)加入钙红指示剂。其作用是在滴定终点之前,它可以和 Ca^{2+} 离子形成显玫瑰红色的螯合物,在滴定达到终点后则显纯蓝色。

EDTA 滴定值反映了 Ca^{2+} 离子的含量, Ca^{2+} 离子含量又反映了混合料中的水泥剂量。因为EDTA 滴定值虽然主要和水泥剂量相关,但也和粒料种类、水泥品种、水泥的溶解状况以及一些干扰离子的影响有关,水泥剂量和EDTA 滴定值之间不存在固定的函数关系。因此,先要通过不同水泥剂量的标准混合料作出标准曲线,再将所测定混合料的EDTA 滴定值与标准曲线进行比对,然后才可确定混合料的水泥剂量。粒料种类变化、水泥编号特别是品种变化后,要重新绘制标准曲线。

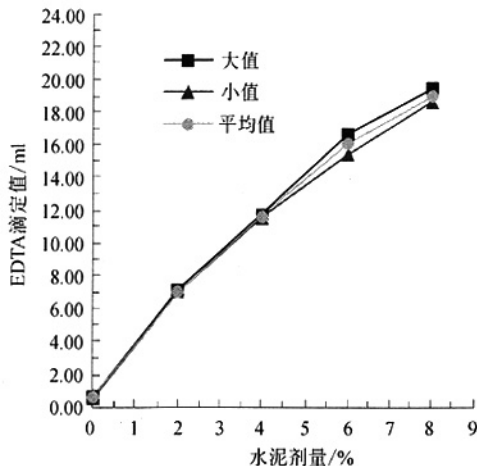
2 EDTA 滴定方法的探讨

2.1 EDTA 滴定法标准曲线的绘制

《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》(JTJ 057-94)中EDTA 滴定法(T0809-94)规定:用于标准曲线绘制的粒料,为通过2.0 mm 或2.5 mm筛孔的300 g 细颗粒。而一些公路建设单位的试验工作者,认为应该取全粒径的集料,觉得这样才更有代表性。本文采用一种辉绿岩碎石和一种石英质砂砾,分别用过2.36 mm 方孔筛的细颗粒和不过筛的粒料,掺入不同剂量的32.5 级矿渣硅酸盐水泥做滴定试验,标准曲线见图1 和图2。



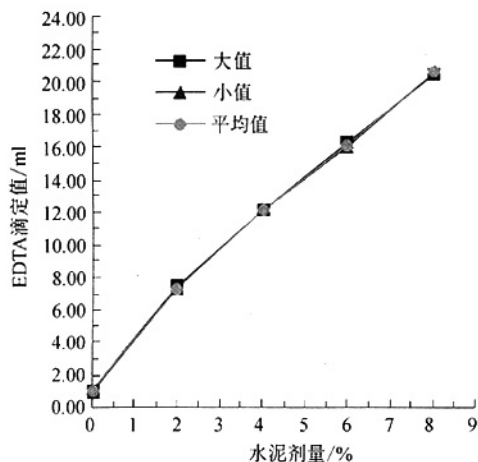
(1) 0~2.36 mm 砂砾水泥混合料的 EDTA 滴定曲线



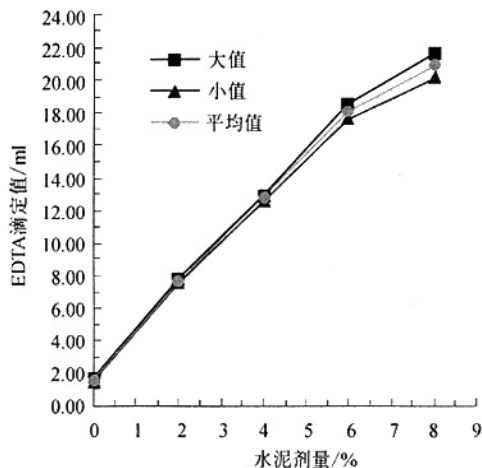
(2) 0~31.5 mm 砂砾水泥混合料的 EDTA 滴定曲线

图1 不同粒级砂砾水泥混合料的 EDTA 滴定曲线

从试验结果可以看出:不同种类的粒料吸附或释放钙离子的能力不同,因此其标准曲线不同。用不同粒径的粒料绘制的标准曲线之间相差较大,用全粒径的粒料绘制的曲线离散性大,特别是水泥剂量比较大时影响尤为明显,这与不同粒径的颗粒对钙



(1) 0~2.36 mm 辉绿岩碎石水泥混合料的 EDTA 滴定曲线



(2) 0~31.5 mm 辉绿岩碎石水泥混合料的 EDTA 滴定曲线

图 2 不同粒级辉绿岩碎石水泥混合料的 EDTA 滴定曲线

离子的吸附或释放的能力不同有关,也和取样的离散有关。用 2.36 mm 粒径以下细颗粒作的标准曲线离散性较小,这是因为取 300 g 细颗粒不容易产生离析,而取 300 g 全粒级颗粒则离散很大。因此,规范中要求用细颗粒来绘制标准曲线的方法比较好。

2.2 混合料中不同颗粒级配的 EDTA 消耗量

水泥稳定粒料中的水泥,一般附着在较大粒料的表面,或单独存在混合料的细颗粒中,粒料的比表面积和集料的粒径成反比。比表面积和粒径的关系见公式(1)^[6]。

$$S = \frac{6}{\rho \cdot D} \quad (1)$$

式中: S 为粒料的比表面积; ρ 为粒料的密度; D 为粒料的粒径。

因此,随着颗粒粒径的增加,比表面积将降低,水泥(或钙离子)在颗粒表面的吸附量逐渐降低,水泥(或钙离子)大部分附着在具有较大比表面积细颗粒表面或存在于细颗粒中,只有极少数吸附于大颗粒表面。本文对不同的粒径范围的颗粒取 300 g 样进行了滴定,其 EDTA 消耗量见图 3。

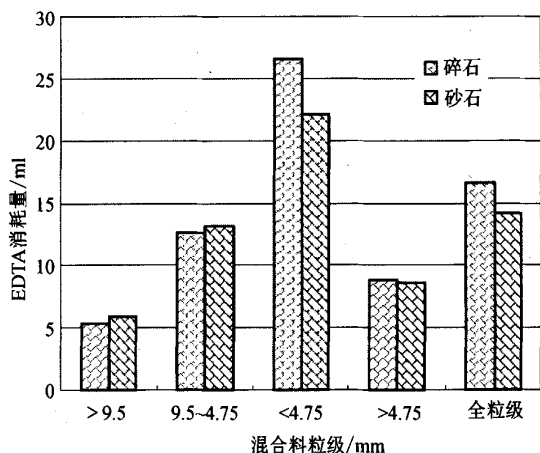


图 3 混合料中不同粒径范围颗粒的 EDTA 消耗量 (取样重量 300 g)

从图 3 的结果可以看出,不同粒径颗粒的 EDTA 消耗量相差达数倍。粗颗粒中的钙离子含量相对很小,EDTA 的消耗量小;细颗粒中的钙离子含量大,EDTA 消耗量大。钙离子主要集中在 < 4.75 mm 颗粒中。

2.3 不同取样方式对水泥剂量检测精度的影响

按《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》(JTJ 057-94)要求,取样检测水泥剂量时是从水泥稳定混合料中取有代表性的 300 g 混合料。因为水泥稳定粒料中颗粒的粒径一般较大,最大粒径达 37.5 mm(底基层)或 31.5 mm(基层),如果用一般的四分法取能代表其颗粒组成的试样,取样量应该达到 4 000 g 方可。研究表明,EDTA 消耗量和粒料的粒径相关,因此 300 g 样很难代表混合料中颗粒粒径的分布特征,也不能代表 EDTA 消耗量的特征,即水泥剂量的水平。有经验的试验工作者,往往在四分法取样时以目测的方法来取样。本文将这种四分法加目测的取样方式称为四分目测法,此方法被很多试验工作者采用。因为操作水平的不同,试验结果的离散有的甚至大于 20%,水泥剂量和设计值之间相差 -3%~+4%,大大影响测量的可靠度。

因为取样的代表性是EDTA 滴定法试验的关键,笔者提出了一种取样的方法:用四分法取有代表性的混合料5 000 g,用4.75 mm 筛过筛后,称量筛上混合料的重量为 m_1 ,筛下混合料的重量为 m_2 。按比例分别称取4.75 mm 筛筛上的混合料 $300\text{ g} \times \frac{m_1}{m_1+m_2}$ 和4.75 mm 筛筛下的混合料 $300\text{ g} \times$

$\frac{m_2}{m_1+m_2}$,配成有代表性的混合料300 g。笔者把这种方法称为筛分比例法。本文对比了四分目测法和筛分比例法两种方法测定的两个工地混合料试样的EDTA 滴定值以及水泥剂量,其试验结果以及试验的平均值、标准差和离散系数见表1。

表1 取样方式对混合料滴定EDTA 消耗量的影响

混合料种类		水泥稳定砂砾				水泥稳定碎石			
取样方式		四分目测法		筛分比例法		四分目测法		筛分比例法	
测试项目		EDTA 消耗量	水泥剂量	EDTA 消耗量	水泥剂量	EDTA 消耗量	水泥剂量	EDTA 消耗量	水泥剂量
		ml	%	ml	%	ml	%	ml	%
测定次数	1	13.13	4.5	15.8	5.8	13	4.1	13.95	4.4
	2	17.46	6.8	16.25	6.0	12.85	4.0	14.25	4.5
	3	18.01	7.0	16.6	6.1	15.43	5.0	14.3	4.6
	4	16.45	6.0	16.42	6.0	16.25	5.5	14.45	4.7
	5	15.23	5.5	16.12	5.9	14.45	4.7	14.15	4.5
	6	17.13	6.6	16.18	5.9	12.35	3.7	14.25	4.6
平均值		16.24	6.1	16.23	6.0	14.06	4.5	14.23	4.6
标准差S		1.37	0.73	0.2	0.08	1.32	0.58	0.12	0.08
离散系数C _v /%		8.40	12.10	1.20	1.40	9.40	12.60	0.80	1.80

采用四分目测法所测得EDTA 消耗量和水泥剂量,离散性较大。水泥剂量的离散系数在12%以上,而用筛分比例法则离散系数不到2%。通过使用筛分比例法可以使得试验结果的离散性大大降低,而且取样方法简单,不用添置新的设备。这种取样方法中5 000 g 混合料取样的代表性问题十分重要,建议采用20 kg 以上的混合料用四分法缩分取样。对4.75 mm粒径以上颗粒的取样时,要目测其粒径分布的代表性,如果能进行三级的筛分则效果会更好。

3 结语

水泥稳定粒料中的水泥剂量,对路面基层材料性能的影响较大。由于一些试验工作者对试验方法的理解程度和操作水平的差异,试验结果存在较大的离散,使得数据的置信度降低,难以起到控制生产质量的目的。本文阐述了EDTA 滴定法的原理,对水泥剂量测试过程中的一些影响因素进行了研究,得出如下结论:

(1) 不同粒料的标准曲线不同,采用2.36 mm 粒径以下细颗粒和全粒径粒料绘制的标准曲线差异

不大,但采用2.36 mm 粒径以下的颗粒时,所绘制的标准曲线更精确;

(2) 不同粒径范围混合料的EDTA 消耗量相差达数倍,粗颗粒中的水泥含量很小,水泥主要集中在粒径<4.75 mm 的颗粒中;

(3) 采用四分目测法的试验结果离散性较大,离散系数在12%以上,而用筛分比例法则离散系数不到2%。

参考文献:

[1] 沙庆林. 高速公路沥青路面早期破坏现象及预防[M]. 北京:人民交通出版社,2001.
[2] 张登良,郑南翔. 半刚性基层材料收缩抗裂性能研究[J]. 中国公路学报,1991,(1).
[3] JTJ 034—2000,公路工程路面基层施工技术规范[S].
[4] JTJ 057—94,公路工程无机结合料稳定材料试验规程[S].
[5] 张云. 分析化学[M]. 上海:同济大学出版社,2003.
[6] Standard Specification for SuperPave Volumetric Mix Design[Z]. AASHTO Designation MP 2-99, 1999.

文章编号: 0451-0712(2007)03-0050-05

中图分类号: 416.212

文献标识码: A

二灰稳定低液限粉土底基层性能研究

李振霞, 陈渊召

(长安大学 西安市 710064)

摘 要: 结合子洲~靖边高速公路 4 个合同段低液限粉土的情况, 分别采用试验和理论分析的方法, 对该地区广泛存在的低液限粉土底基层稳定性进行了系统研究。首先对低液限粉土稳定土进行了物理、力学性质试验, 取得了基本的研究参数。然后通过分析当前常用的路面底基层稳定土方案, 对该地区的低液限粉土提出了稳定加固方案, 并分析了加固机理和影响因素。

关键词: 低液限粉土; 底基层稳定性; 稳定加固方案; 加固机理; 影响因素

在粉碎的或原来松散的土中, 掺入足够数量的无机结合料 (包括水泥、石灰、粉煤灰等) 和水, 经拌和、压实和养生后得到的一种强度和耐久性符合规定要求的材料称为稳定土。它是通过掺入无机结合料的方法改善土的物理力学性质, 以满足工程技术要求。我国目前常用的稳定土, 主要有石灰稳定土、水泥稳定土、石灰粉煤灰稳定土、水泥粉煤灰稳定土、石灰水泥粉煤灰综合稳定土、固化剂稳定土等。

1 低液限粉土底基层稳定试验方案

根据不同的土质应选用不同的稳定方法, 针对低液限粉土稳定性差的特殊情况, 有必要对其稳定方法进行系统的研究, 以便将其应用到路面底基层。国内外的研究情况表明, 稳定低液限粉土具有不易形成强度的缺点, 因此综合以往的研究经验, 结合子洲~靖边高速公路 4 个标段低液限粉土的情况, 制定以下研究内容:

基金项目: 交通部西部交通建设科技项目 (200531881213)

收稿日期: 2006-11-06

A Study on EDTA Titration Testing Method of Cement Dosage of Cement Stabilized Granular Soil

SHEN Wei-guo¹, ZHOU Ming-kai¹, YANG Zhi-feng^{2,3}, YU Xiu-feng²

(1. Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Research Institute of Highway of Ministry of Communication,

Beijing 100088, China; 3. Material Science and Engineering School, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The cement dosage of the cement stabilized granular soil plays a very important role in the performance of road base course material. The detecting results of cement dosage have a very high dispersal coefficient because the experimentalists have different understanding on the testing method and have different operating level. The dispersal coefficient is too high to act as a controlling index to assure the quality of road base course. In this paper the mechanism of the EDTA titration method is expatiated and the affecting factor on result dispersal coefficient of the cement dosage testing is studied. The conclusion can be drawn that the standard curve obtained from <2.36 mm particles is more precise. The EDTA consumption is very variational when the size of the particle is varied. A method named sieving proportion can reduce the dispersal coefficient and obtain very exact and believable test result.

Key word: cement stabilized granular soil; EDTA titration method; principium; dispersion