

## 铁路混凝土用骨料碱活性试验方法

### 化 学 法

#### 1 范围

本标准规定了采用化学法检验铁路混凝土用骨料碱活性的取样方法、试剂和材料、仪器设备、试验程序以及结果处理方法等。

本标准适用于硅酸类岩石骨料。

#### 2 引用标准

下列标准包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。在本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修改,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

JGJ 52—92 普通混凝土用砂质量标准及检验方法

JGJ 53—92 普通混凝土用碎石或卵石质量标准及检验方法

#### 3 术语

本标准采用下列术语。

碱活性:骨料中的某些矿物在一定条件下与混凝土中的碱( $K_2O$ 、 $Na_2O$ )发生化学反应,导致混凝土产生膨胀、开裂甚至破坏的性能。

#### 4 原理

以 1 mol/L 氢氧化钠溶液与破碎成 0.16~0.315 mm 的 25 g 骨料在 80℃ 的温度下相互反应 24 h,根据反应后氢氧化钠溶液浓度的降低值  $c(NaOH)$  和试样反应滤液中二氧化硅的浓度值  $c(SiO_2)$ ,评定骨料的碱活性。

#### 5 试剂和材料

本标准采用下列试剂(分析纯)和材料。

5.1 水:蒸馏水或纯度相同的水。

5.2 1 mol/L 氢氧化钠标准溶液

称取 40 g 分析纯氢氧化钠,溶于 1 000 mL 新煮沸并经冷却的蒸馏水中,摇匀后贮于装有

钠石灰干燥管的聚乙烯瓶中,用邻苯二甲酸氢钾标定新配制的氢氧化钠标准溶液,准确至±0.001 mol/L。

### 5.3 0.05 mol/L 盐酸标准溶液

量取 4.2 mL 盐酸(相对密度 1.19),稀释至 1 000 mL。称取 0.05 g(准确至 0.1 mg)无水碳酸钠(首先须在 180℃烘箱中烘干 2 h)置于 125 mL 的锥形瓶中,用新煮沸的热蒸馏水溶解。以甲基橙为指示剂,标定新配制的盐酸标准溶液,准确至 0.000 1 mol/L。

### 5.4 1%动物胶溶液

称取 1 g 动物胶,溶于 100 mL 热蒸馏水中。

注:动物胶溶液应在使用前配制。

### 5.5 二氧化硅标准溶液

称取二氧化硅(纯度在 99.9%以上)0.100 0 g,置于铂坩埚内,加入无水碳酸钠 2.5~3 g,混匀,于 900~950℃温度下熔融 20~30 min,取出冷却后,放入已加入 400 mL 热蒸馏水的烧杯中,搅拌至全部溶解后,移入 1 000 mL 的空量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含二氧化硅 0.1 mg[必要时可用重量法(见 8.5.1)标定]。

### 5.6 10%(W/V)钼酸铵溶液

称取 100 g 钼酸铵,溶于 400 mL 热蒸馏水中。过滤后,稀释至 1 000 mL。

注:二氧化硅标准溶液和 10%(W/V)钼酸铵溶液在聚乙烯瓶中可保存一个月。

### 5.7 0.02 mol/L 高锰酸钾溶液

### 5.8 酚酞指示剂

称取 1 g 酚酞,溶解于 100 mL 无水乙醇中。

### 5.9 甲基橙指示剂

称取 0.1 g 甲基橙,溶解于 100 mL 蒸馏水中。

### 5.10 钼兰显色剂

称取 20 g 草酸、15 g 硫酸亚铁铵,溶于 1000 mL、浓度为 1.5 mol/L 的硫酸中。

## 6 仪器设备

本标准采用下列仪器设备。

6.1 破碎机:能够将粗骨料破碎至粒径为 5 mm 以下的鄂式破碎机或其它具有相同功能的设备。

6.2 粉磨机:能够将粒径为 5 mm 以下的骨料粉磨至 0.315 mm 以下的圆盘粉磨机或其它具有相同功能的设备。

6.3 筛:包装孔径为 0.315 mm、0.16 mm 的方孔筛及筛底盘和筛盖各一只。

6.4 天平:称量 100 g 或 200 g,感量 0.1 mg。

6.5 移液管(5 mL、10 mL、20 mL、25 mL)。

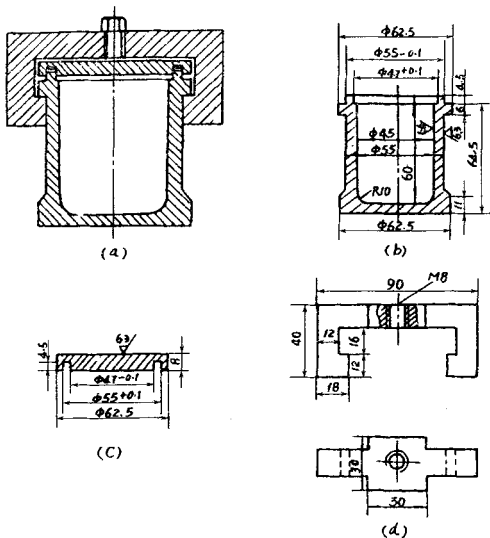
6.6 反应罐:用不锈钢或其它耐腐蚀材料制成的容量为 50~75 mL 的容器,并配有带橡胶圈的密封盖,具体尺寸见图 1。反应罐的适应性可采用 8.4 中的方法对一空反应罐进行测定。若其氢氧化钠溶液的碱浓度降低值[8.4 中的  $c(\text{NaOH})$ ]小于 0.1 mol/L 即为合格。

6.7 恒温水浴:将全部反应罐放入后,能在 24 h 以上的时间内保持  $80\text{℃} \pm 1\text{℃}$  恒温。

6.8 巴氏漏斗、快速滤纸、无灰滤纸。

6.9 漏斗架(带有橡皮套钳)。

## 6.10 抽滤瓶及其配套装置。



(a)反应罐总体图;(b)反应罐筒体;(c)反应罐筒盖;(d)反应罐筒盖夹具

图1 反应罐示意图(单位:mm)

- 6.11 干燥试管(带有密封塞)。
- 6.12 不锈钢或塑料小勺。
- 6.13 容量瓶(200 mL、100 mL)。
- 6.14 滴定管、滴定架、锥形瓶(125 mL)。
- 6.15 高温电炉:最高温度为 1 000 C。
- 6.16 蒸发皿、坩埚。
- 6.17 分光光度计:能测定波长为 660 mm 左右的光。

## 7 实验室温度和湿度

试验室温度为 20~25 C (特别说明的除外),相对湿度大于 50%。

## 8 程序

### 8.1 取样

按 JGJ 52 或 JGJ 53 规定的取样方法取得不少于 10 kg 的骨料样品。

### 8.2 试样的设备

- 8.2.1 将全部样品破碎至 5 mm 以下。用四分法将样品缩分至约 1 kg,从中筛分出粒径为

0.315~0.16 mm 的部分,废去粒径为 0.16 mm 以下的部分。采用少量多次的方法将 0.315 mm 以上的样品再次进行破碎。每破碎一次,就筛分一次,直至全部样品通过 0.315 mm 筛为止。用磁铁吸除破碎时带入样品中的铁屑。

8.2.2 将由 8.2.1 得到的样品放在 0.16 mm 的筛上,先用自来水冲洗,再用蒸馏水冲洗,一次冲洗的样品数量不多于 100 g。

8.2.3 将洗净后的样品放在  $105\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  的烘箱中烘  $20\text{ h}\pm 4\text{ h}$ ,冷却后,用 0.16 mm 筛再次将其中小于 0.16 mm 的部分筛除。将剩余部分充分混匀,即得到试样。

### 8.3 反应稀释液的制备

8.3.1 取六个干净的反应罐,分别称取三份  $25.00\text{ g}\pm 0.05\text{ g}$  的试样,装入其中的三个反应罐,余下三个反应罐用于空白试验。用移液管分别向六个反应罐中加入 25 mL 经标定的 1 mol/L 氢氧化钠标准溶液,随即盖上筒盖,轻轻摇晃反应罐,以驱除试样带入的空气,然后加上筒盖夹具将其密封。

8.3.2 将密封后的反应罐放在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  的恒温水浴中。24 h 后,取出反应罐,迅速用水温低于  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  的流动水将其冷却  $15\text{ min}\pm 2\text{ min}$ 。

8.3.3 将一张剪裁成与巴氏漏斗底部相吻合的快速滤纸放入巴氏漏斗的底部,并将巴氏漏斗放在带橡皮套钳的漏斗架上,同时将漏斗插入抽滤瓶的进气孔中。抽滤瓶中放入一支 35~50 mL 的干燥试管,用以收集滤液。

注:为避免氢氧化钠溶液与玻璃器皿发生反应,影响试验精度,建议采用塑料漏斗和塑料试管,或在玻璃漏斗和玻璃试管内壁涂上一层石蜡。

8.3.4 将冷却后的反应罐上下旋转两次,静置 5 min 后,打开筒盖。开动抽滤系统,迅速将反应罐中的少量溶液倒入巴氏漏斗中的滤纸上,以使滤纸密贴在漏斗底部。随后继续将反应罐中的溶液倒入巴氏漏斗中(注意不要搅动反应罐中的残渣)。

8.3.5 当反应罐中的溶液全部倾倒完毕后,停止抽滤,用不锈钢或塑料小勺将反应罐中剩下的固体残渣移入巴氏漏斗中,并装填密实。然后再开动抽滤系统,将真空度调整到约 50 kPa,继续抽滤至约 10 s 滴出一滴溶液为止。

注:同一组试样和空白试样的上述操作过程均应相同。

8.3.6 用塞子塞紧装有滤液的试管,摇动试管,使滤液混合均匀。打开塞子,用移液管吸取 10 mL 滤液,移入 200 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀。此即反应稀释液。

注:反应稀释液应在 4 h 内进行分析。否则应移入清洁、干燥的聚乙烯容器中密封保存。

### 8.4 碱浓度降低值的测定

选用单终点法或双终点法测定碱浓度降低值  $c(\text{NaOH})$ 。

#### 8.4.1 单终点法

8.4.1.1 吸取 20 mL 反应稀释液,置于 125 mL 锥形瓶中,加入酚酞指示剂(5.12)2~3 滴,用 0.05 mol/L 盐酸标准溶液滴定至浅红色或无色时,即为终点。

8.4.1.2 以第一次的滴定量为参考值,重复 8.4.1.1,以此次的滴定量作为正式测定值。

8.4.1.3 用同样方法滴定空白试验的反应稀释液。

8.4.1.4 用(1)式计算碱浓度降低值:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{20 \times c(\text{HCl}) \cdot (V_3 - V_2)}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中: $c(\text{NaOH})$ ——碱浓度降低值, mol/L;

$c(\text{HCl})$ ——0.05 mol/L 盐酸标准溶液的准确浓度, mol/L;

$V_1$ ——吸取反应稀释液的量, mL;

$V_2$ ——滴定反应稀释液消耗的 0.05 mol/L 盐酸标准溶液的量, mL;

$V_3$ ——滴定空白试验的反应稀释液消耗的 0.05 mol/L 盐酸标准溶液的量, mL。

#### 8.4.2 双终点法

用单终点法滴定至酚酞终点后, 记下所消耗的 0.05 mol/L 盐酸标准溶液的毫升数, 然后加入 2~3 滴甲基橙指示剂, 继续滴定至溶液呈橙色, 此时(1)式中的  $V_2$  或  $V_3$  按(2)式计算:

$$V_2 \text{ 或 } V_3 = 2V_P - V_T \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:  $V_P$ ——滴定至酚酞终点时消耗的 0.05 mol/L 盐酸标准溶液的量, mL;

$V_T$ ——滴定至甲基橙终点时消耗的 0.05 mol/L 盐酸标准溶液的量, mL。

将由(2)式计算得到的  $V_2$  或  $V_3$  代入(1)式中, 计算得到双终点法的碱浓度降低值。

#### 8.5 滤液中二氧化硅浓度的测定

选用重量法或比色法测定滤液中二氧化硅的浓度  $c(\text{SiO}_2)$ 。

##### 8.5.1 重量法

8.5.1.1 吸取 100 mL 反应稀释液, 移入蒸发皿中。加入 5~10 mL 盐酸(相对密度 1.19)在水浴上蒸至湿盐状态, 再加入 5~10 mL 盐酸(相对密度 1.19), 继续加热至 70℃ 左右, 保温并搅拌 3~5 min。然后再加入 10 mL 新配制的 1% 动物胶溶液并搅匀, 冷却后用无灰滤纸过滤。先用热蒸馏水配制的 5% 稀盐酸(5+95)洗涤沉淀, 再用热蒸馏水充分洗涤, 直至无氯离子反应为止。

8.5.1.2 将沉淀物连同滤纸移入坩埚中, 先在普通电炉上烘干并碳化, 再放在 900~950℃ 高温炉中灼烧至恒重, 此值即为反应稀释液中二氧化硅的含量( $W_2$ )。

8.5.1.3 用上述同样方法测定空白试验反应稀释液中二氧化硅的含量( $W_1$ )。

8.5.1.4 滤液中二氧化硅的浓度按(3)式计算:

$$c(\text{SiO}_2) = (W_2 - W_1) \times 3.33 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $c(\text{SiO}_2)$ ——滤液中的二氧化硅的浓度, mol/L;

$W_2$ ——100 mL 反应稀释液中二氧化硅的含量, g;

$W_1$ ——100 mL 空白试验的反应稀释液中二氧化硅的含量, g。

##### 8.5.2 比色法

8.5.2.1 吸取 0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL 二氧化硅标准溶液(5.5), 分别装入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至 30 mL。各依次加入 5% 盐酸(5+95)5 mL, 10% (W/V) 钼酸铵溶液 2.5 mL, 0.02 mol/L 高锰酸钾溶液一滴, 摇匀并放置 10~20 min。再加入钼兰显色剂 20 mL, 立即摇匀并用水稀释至刻度, 再摇匀。5 min 后, 在分光光度计上用波长为 660 nm 的光测定其消光值。以浓度为横坐标, 消光值为纵坐标, 绘制标准曲线。

8.5.2.2 吸取反应稀释液 5 mL, 置于 10 mL 容量瓶中, 按 8.5.2.1 的操作方法显色并测定其消光值。根据消光值, 即可在标准曲线上查出相应的反应稀释液中二氧化硅的含量。

8.5.2.3 用同样的方法测定空白试验的反应稀释液中二氧化硅的含量。

注: 钼兰比色法测定二氧化硅的浓度具有很高的灵敏度, 测定时吸取反应稀释液的毫升数应根据二氧化硅的含量而定, 使得其消光值落在标准曲线中段为宜。

8.5.2.4 滤液中二氧化硅的浓度按(5)式计算:

$$c(\text{SiO}_2) = \frac{m_2 - m_1}{V_0} \times 333 \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $c(\text{SiO}_2)$ ——滤液中二氧化硅的浓度, mol/L;

$m_2$ ——反应稀释液中二氧化硅的含量, g;

$m_1$ ——空白试验的反应稀释液中二氧化硅的含量, g;

$V_0$ ——吸取反应稀释液的数量, mL。

## 9 结果处理

当单个试样测定值与 3 个试样测定值的平均值之差小于下述范围时, 取 3 个试样测定值的平均值作为试验结果:

a) 当平均值等于或小于 0.1 mol/L 时, 差值不大于 0.012 mol/L;

b) 当平均值大于 0.1 mol/L 时, 差值不大于平均值的 12%。

当某个试样测定值与 3 个试样测定值的平均值之差大于上述范围时, 取其余两个试样测定值的平均值作为试验结果。

当两上试样测定值与 3 个试样测定值的平均值之差大于上述范围时, 须重做试验。

## 10 评定

当试验结果出现下列两种情况中的任一种时, 将骨料评为具有可疑碱活性骨料, 并应进一步采用其它方法进行检验, 从而最终评定骨料的碱活性:

a)  $c(\text{NaOH}) > 0.070 \text{ mol/L}$  且  $c(\text{SiO}_2) > c(\text{NaOH})$ 。

b)  $c(\text{NaOH}) < 0.070 \text{ mol/L}$  且  $c(\text{SiO}_2) > 0.035 + \frac{1}{2}c(\text{NaOH})$ 。

当试验结果不出现上述情况时, 则将骨料评定为非碱活性骨料。