第 54 卷第 2 期
2026 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 2
February，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250433

基于电导率滴定的水泥基材料中硫酸根离子含量测试

张云升[1]，刘 诚[1]，王大富[2]，李 悦[3]，孙宇东[2]

(1. 东南大学材料科学与工程学院，南京 211189；2. 云南大学建筑与规划学院，昆明 650091；
3. 兰州理工大学土木工程学院，兰州 730050)

摘 要：准确获取水泥基材料中 SO_4^{2-}含量是揭示腐蚀机理、建立腐蚀模型、提出耐久设计方法和运维措施等工作的前提条件。本研究从电导率滴定原理、设备、步骤、模型、参数及干扰离子的去除等方面进行了探讨。并与传统的重量法和乙二胺四乙酸(EDTA)滴定法进行了对比。结果表明：通过自行研发的电导率滴定仪能准确测试硫酸盐腐蚀的水泥基材料中自由和总 SO_4^{2-}，滴定剂选用 $Ba(NO_3)_2$，其最小分辨率 0.1 mmol/L、标准差 0.41，回收率 103%；SO_4^{2-}电导率滴定曲线可划分为：未饱和段、结晶成核段、晶体生长段、准反应结束段、反应结束段和无限滴定段；通过建立的 SO_4^{2-}电导率滴定模型可获得滴定剂浓度和待测液体积的最佳范围，以及 HCl、NaOH 和 NaCl 对滴定剂浓度和待测液体积的最佳范围的影响；可采用 CO_2 和 HCl 方式去除自由 SO_4^{2-}测试时 OH^-和 Ca^{2+}等干扰性离子的影响；在酸溶 SO_4^{2-}测试时，采用 HCl 作为溶解液，并可采用 Ag_2O、CO_2 和 HCl 方式去除大量的 H^+、Cl^-和 Ca^{2+}等干扰性离子的影响；最终获得了高效、准确和经济的测试水泥基材料中 SO_4^{2-}含量的方法。

关键词：硫酸根离子测试；电导率滴定；硫酸盐腐蚀；耐久性；水泥基材料
中图分类号：TQ170　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)02–0527–15
网络出版时间：2026–01–26

混凝土硫酸盐腐蚀程度与侵入到内部 SO_4^{2-}含量密切相关，准确获取混凝土中 SO_4^{2-}含量是揭示混凝土硫酸盐腐蚀机理、建立相关模型、提出耐久设计方法和运维措施等工作的前提条件[1–3]。另外，在硫酸盐渍土和盐溶液腐蚀环境中，SO_4^{2-}的测试也是准确获取腐蚀边界的关键[4, 5]。目前，混凝土中 SO_4^{2-}含量的测试均需经取样–制粉–水/酸溶–过滤等前处理过程，很少有研究在混凝土中直接埋置传感器进行测试。经过处理后的溶液有以下典型特征：溶液常伴有颜色和悬浮小颗粒；溶液离子组分复杂，阳离子包括 Ca^{2+}、Na^+、K^+、Mg^{2+}、H^+等，阴离子包括 OH^-、SO_4^{2-}、Cl^-、CO_3^{2-}等；总的和自由 SO_4^{2-}含量时空分布差异显著，含量差距可达到 2 个量级；因取样尺寸限制，导致获取溶液量较少；因此，混凝土中 SO_4^{2-}含量测试涉及浑浊溶液、多离子干扰和宽含量等特征[6]。

在建筑与土木行业，传统 SO_4^{2-}含量测试方法主要有：重量法、乙二胺四乙酸(EDTA)滴定法。在《水泥化学分析方法》《水运工程混凝土试验检测技术规范》和《公路土工试验规程》标准[7–9]中，重量法被分别用于测试水泥、砂子和土壤含量大于 1%的酸溶 SO_4^{2-}，其测试精度较高。然而，研究[10, 11]发现：重量法用于测试浓度低于 0.5%的自由 SO_4^{2-}时，误差较大；重量法操作冗长，人为因素影响大；为保证硫酸钡沉淀足够多需测试溶液；为了让滤纸灰化需 800 ℃高温煅烧；为了得到准确的硫酸钡沉淀质量待测液中不能有悬浮小颗粒。这些特点导致重量法在研究硫酸盐腐蚀混凝土时适应性差，特别是腐蚀早期和中期，侵入到混凝土内部的 SO_4^{2-}含量较小时更是如此。对 EDTA 滴定法[12]，其测试结果易受 Ca^{2+}和 Mg^{2+}等干扰；另外，EDTA 滴定用铬黑 T 为指示剂，滴定终点颜色由蓝紫变为纯蓝，色变不敏锐，且易受待测液颜色和浑浊度的影响。这些特点使 EDTA 法用于准确测试腐蚀混凝土中 SO_4^{2-}含量时变得十分困难。综上，因腐蚀混凝土中 SO_4^{2-}含量测试特点鲜明，传统方法难以适应，寻求精度高、适应性好、速度快的新测试方法势在必行。

收稿日期：2025–06–04。　修订日期：2025–06–21。
基金项目：国家自然科学基金项目(2023YFB3711400，52408299)。
第一作者：张云升(1973—)，男，博士，教授。

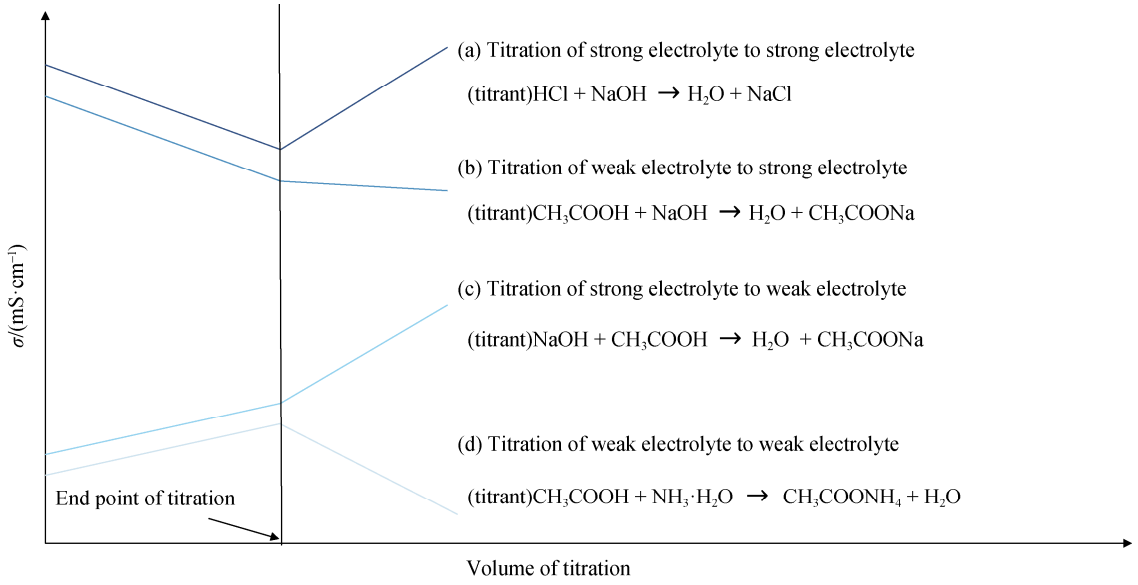
Received date: 2025–06–04.　**Revised date:** 2025–06–21.
First author: ZHANG Yunsheng (1973–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhangyunsheng2011@163.com

研究表明，任何改变溶液离子浓度的过程都会使其电导率的变化，使得电导率滴定测试精度高，滴定终点为电导率随滴定体积变化的斜率发生突变的点，滴定终点易判定[13–15]。电导率滴定不受待测液颜色和浑浊度影响、测试效率高、所需测试溶液量小、采用不同量程的电极可测 SO_4^{2-}含量范围广、通过步进电机自动控制滴定人为因素影响小。至于电导率滴定测试所具有的精度高、速度快、操作便捷和成本低等特点是否适合测试腐蚀混凝土中 SO_4^{2-}含量，本研究从电导率滴定原理、设备、步骤、动力学模型、干扰离子的去除、最佳参数等方面进行探讨，并最终将其运用到硫酸盐腐蚀的普通水泥基材料中硫酸盐的测试。

1 电导率滴定理论

1.1 电导率滴定原理

电导率滴定作为测试离子含量的一种新方法，其基本原理是，当一种电解液中的离子与另一种电解液中的离子反应时，在反应终点前后，溶液电导率将发生突变。在滴定过程中，滴定剂与待测溶液中被测离子生成水、沉淀或难解离的化合物，使溶液的电导率发生突变，在滴定曲线上出现明显的转折点，即为滴定终点。任何改变溶液离子浓度的过程都会使其电导率的变化，使得电导率滴定测试精度高。典型的 4 种酸碱中和电导率滴定曲线如图 1 所示[16]。



σ is electric conductivity.

图 1 典型酸碱中和滴定曲线[16]

Fig. 1 Typical curves for conductivity titration of neutralization reaction[16]

采用电导率滴定法测定混凝土中 SO_4^{2-}含量时，滴定剂选用 $Ba(NO_3)_2$ 溶液，滴定时 Ba^{2+}与待测溶液中 SO_4^{2-}发生反应生成硫酸钡沉淀，当滴定到达终点时，溶液电导率发生突变，以此判定滴定终点。当含有 SO_4^{2-}的溶液中滴加入含 Ba^{2+}的溶液时，将会发生如下沉淀反应：

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow \quad (1)$$

典型的 SO_4^{2-}电导率滴定曲线可分为 6 个阶段：欠饱和段、结晶成核段、晶体生长段、准反应结束段、反应结束段和无限滴定段，如图 2 所示。在浓度较高时，第 1 阶段和第 2 阶段不会出现。

图 2 中 SO_4^{2-}电导率滴定过程中离子变化见图 3。第 1 阶段 SO_4^{2-}和添加进去的 Ba^{2+}未达到过饱和溶度积，均以离子形式存在，导致溶液电导率上升；第 2 阶段 SO_4^{2-}和添加进去的 Ba^{2+}达到了过饱和溶度积，部分 Ba^{2+}反应生成了硫酸钡沉淀，导致溶液电导率上升速度减缓；第 3 阶段添加进去的 Ba^{2+}完全和 SO_4^{2-}反应，导致溶液电导率下降；第 4 阶段添加进去的 Ba^{2+}部分和 SO_4^{2-}反应，导致溶液电导率下降速度减缓；第 5 阶段添加进去的 Ba^{2+}又完全以离子形式存在，导致溶液电导率上升；第 6 阶段添加进去的 Ba^{2+}和硝酸根离子足够多，导致溶液电导率最终接近滴定剂 $Ba(NO_3)_2$ 的电导率。

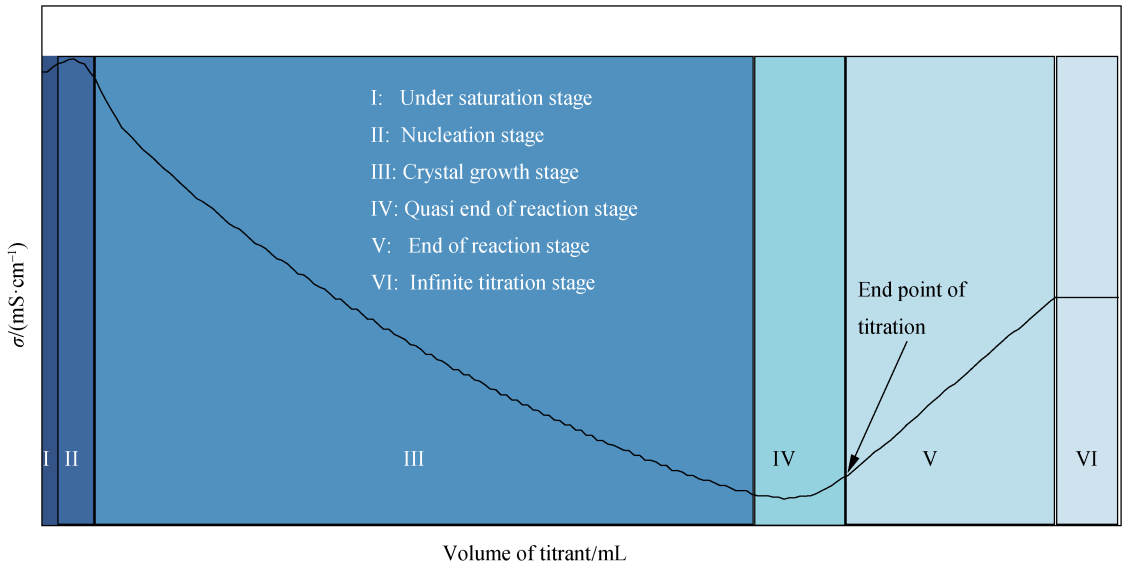


图 2　典型 SO_4^{2-}电导率滴定曲线

Fig. 2　Typical curve of conductivity titration during titrating SO_4^{2-}

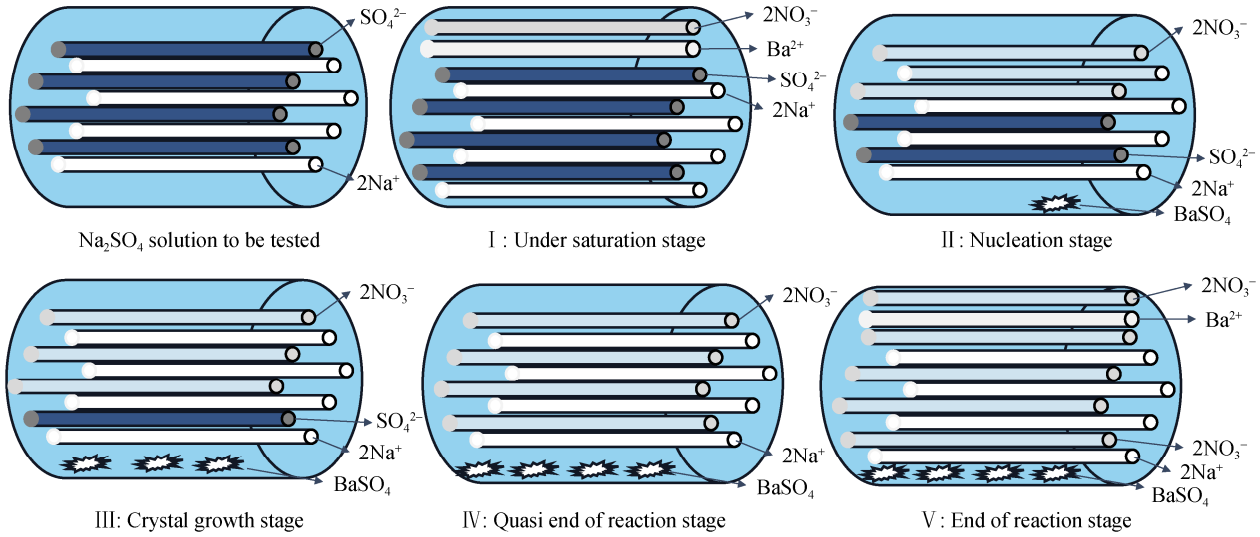


图 3　SO_4^{2-}电导率滴定过程中离子变化示意图

Fig. 3　Schematic diagram of ion change in the process of SO_4^{2-} conductive titration

1.2　SO_4^{2-}电导率滴定动力学模型

详细的电导率滴定动力学模型见文献[17]，本研究仅介绍滴定的第3阶段晶体生长段和第5阶段滴定结束段。因为很多时候滴定这 2 个阶段是主要的。

若 t 时刻溶液中含有 N 种离子，其电导率可用式(2)计算[18]。

$$\sigma(t)=\sum_{(i=1)}^{N} z_i\lambda_i(t)c_i(t) \tag{2}$$

式中：$\sigma(t)$是溶液的电导率(S/m)；z_i 为第 i 种离子带电荷数；$\lambda_i(t)$ 是溶液中第 i 种离子的摩尔电导率(S·m^2/mol)，对 $c_i(t)$ 是第 i 种离子浓度(mol/m^3)，则溶液电导率随时间的变化可用其导数表示。

$$\dot{\sigma}(t)=\frac{\mathrm{d}\sigma(t)}{\mathrm{d}t}=\sum_{i=1}^{N} z_i[\dot{\lambda}_i(t)c_i(t)+\sigma(t)\dot{c}_i(t)] \tag{3}$$

式中：$\dot{\sigma}$、$\dot{c}_i$ 和 $\dot{\lambda}_i$ 分别为 σ、c_i 和 λ_i 对时间的导数。水泥基材料中溶出的 SO_4^{2-}浓度一般小于 1 mol/L，可用的 Walden[19]提出的公式计算离子摩尔电导率 $\lambda_i(t)$。

$$\lambda_i(t)=\frac{\lambda_i^{\infty}}{1+G_i\sqrt{\Gamma(t)}} \tag{4}$$

式中：$\Gamma(t)$ 为离子强度；λ_i^{∞} 为第 i 种离子在无限稀溶液中的摩尔电导率(S·m^2/mol)；G_i 为经验系数；

λ_i^{∞} 和 G_i 均与离子浓度无关，仅与温度有关，根据文献[20, 21]，λ_i^{∞} 和 G_i 的取值见表 1。

表 1 25 ℃时的 λ^{∞} 和 G 取值

Table 1 λ^{∞} and G value at 25 ℃

Species	$z\lambda^{\infty}$ / (S·cm^2·mol^{-1})	G / (mol$^{-\frac{1}{2}}$·L$^{\frac{1}{2}}$)
H^+	349.8	0.235
OH^-	198.0	0.353
SO_4^{2-}	79.0	0.877
K^+	73.5	0.548
Ag^+	61.9	0.645
Na^+	50.1	0.733
NO_3^-	71.4	0.543
Cl^-	76.4	0.548
Ca^{2+}	59.0	0.771
Ba^{2+}	63.6	0.674

z is the ionic charge number; λ^{∞} is the molar conductivity in infinite dilute solution, and G is the empirical coefficient.

$\Gamma(t)$ 可用式(5)计算：

$$\Gamma(t)=\frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i \tag{5}$$

现假设某一复合溶液中含有包括 SO_4^{2-}在内有 N 种离子，则溶液初始电导率为式(6)。

$$\sigma|_{t=0}=\sum_{i=1}^{N-1} z_i\lambda_i c_{i,0}+2\lambda_{SO_4^{2-}}c_{SO_4^{2-},0} \tag{6}$$

式中：$c_{i,0}$ 为第 i 种离子浓度，相应的 $\lambda_{SO_4^{2-}}$ 和 $c_{SO_4^{2-},0}$ 为 SO_4^{2-}的摩尔电导率和初始浓度。

1.2.1 SO_4^{2-}滴定的晶体生长段 在晶体生长阶段，滴加 $Ba(NO_3)_2$ 进去时，$BaSO_4$ 迅速完成成核，SO_4^{2-}和 Ba^{2+}之间反应速率突然加快，滴加进去的 Ba^{2+}迅速完全转化为 $BaSO_4$ 沉淀。此阶段溶液电导率可由式(7)算得。

$$\sigma|_{0<t\leqslant t_1}=\sum_{i=1}^{N-1} z_i\lambda_i\frac{Vc_{i,0}}{V+\upsilon t}+2\lambda_{SO_4^{2-}}\frac{Vc_{SO_4^{2-},0}-\upsilon t c_{Ba^{2+},0}}{V+\upsilon t}+\lambda_{NO_3^-}\frac{\upsilon t 2c_{Ba^{2+},0}}{V+\upsilon t} \tag{7}$$

式中：t_1 为反应终点对应的时间；υ 为滴定速率；V 为初始滴定体积。若不考虑标准滴定液对被滴溶液体积的影响，式(7)可化解为：

$$\sigma|_{0<t\leqslant t_1}\approx\sum_{i=1}^{N-1} z_i\lambda_i c_{i,0}+2\lambda_{SO_4^{2-}}\frac{Vc_{SO_4^{2-},0}-\upsilon t c_{Ba^{2+},0}}{V}+\lambda_{NO_3^-}\frac{\upsilon t 2c_{Ba^{2+},0}}{V} \tag{8}$$

在晶体生长阶段，产生大量 $BaSO_4$ 沉淀，在滴定过程中，由于 $\lambda_{NO_3^-}<\lambda_{SO_4^{2-}}$，混合溶液电导率随滴定时间的增加呈线性减小，其减小斜率 k_1 为：

$$k_1=\frac{2\upsilon c_{Ba^{2+},0}(\lambda_{NO_3^-}-\lambda_{SO_4^{2-}})}{V} \tag{9}$$

1.2.2 SO_4^{2-}滴定的反应结束段 此阶段沉淀反应已结束，SO_4^{2-}已完全消耗完，此时溶液的电导率为：

$$\sigma|_{t=t_1}=\sum_{i=1}^{N-1} z_i\lambda_i\frac{Vc_{i,0}}{V+\upsilon t_1}+\lambda_{NO_3^-}\frac{\upsilon t_1 2c_{Ba^{2+},0}}{V+\upsilon t_1} \tag{10}$$

继续滴加 $Ba(NO_3)_2$ 将不再产生沉淀，而是以自由离子的形式对溶液电导率做贡献，表现为电导率随滴定体积的增加而不断增加，此阶段溶液电导率为：

$$\sigma|_{t_1<t<t_2}=\sum_{i=1}^{N-1} z_i\lambda_i\frac{Vc_{i,0}}{V+\upsilon t}+2\lambda_{Ba^{2+}}\frac{\upsilon(t-t_1)c_{Ba^{2+},0}}{V+\upsilon t}+\lambda_{NO_3^-}\frac{\upsilon t 2c_{Ba^{2+},0}}{V+\upsilon t} \tag{11}$$

若不考虑标准滴定液对被滴溶液体积的影响，对等式(11)化解可得：

$$\sigma|_{t_1<t<t_2}\approx\sum_{i=1}^{N-1} z_i\lambda_i c_{i,0}+2\lambda_{Ba^{2+}}\frac{\upsilon(t-t_1)c_{Ba^{2+},0}}{V+\upsilon t}+\lambda_{NO_3^-}\frac{\upsilon t 2c_{Ba^{2+},0}}{V+\upsilon t} \tag{12}$$

在滴定结束段，已经没有 $BaSO_4$ 沉淀产生，混合溶液电导率随滴定时间的增加呈线性增加，其增加斜率 k_2 为：

$$k_2=\frac{2\upsilon c_{Ba^{2+},0}(\lambda_{NO_3^-}+\lambda_{Ba^{2+}})}{V} \tag{13}$$

通过做差对比第 3 阶段和第 5 阶段溶液电导率随滴定时间的变化斜率可得：

$$\Delta k=\frac{2\upsilon c_{Ba^{2+},0}(\lambda_{Ba^{2+}}+\lambda_{SO_4^{2-}})}{V} \tag{14}$$

斜率差与标准滴定液浓度 $c_{Ba^{2+},0}$、滴定速率 υ、SO_4^{2-}和 Ba^{2+}的摩尔电导率之和($\lambda_{Ba^{2+}}+\lambda_{SO_4^{2-}}$)成正比，与被滴溶液体积 V 成反比。因此，滴定时滴定剂浓度越大、滴定速率越高及被滴溶液体积越小，斜率变化越明显，滴定终点越容易判定。$\lambda_{SO_4^{2-}}$ 与 SO_4^{2-}的浓度成反比，SO_4^{2-}浓度越低的斜率变化越明显。但实际滴定的过程中，υ 和 $c_{Ba^{2+},0}$ 不宜过大，否则容易错过滴定终点，而 V 不宜过小，否则无法淹没电导电极。因此，υ、$c_{Ba^{2+},0}$ 和 V 等滴定参数存在最适宜滴定范围。

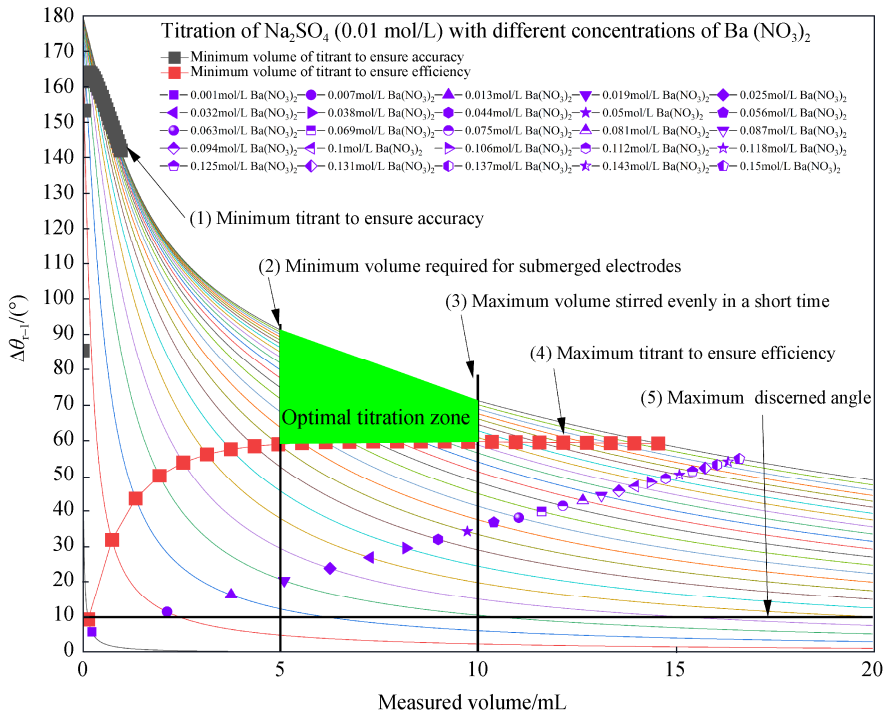
1.3 滴定参数的最佳范围

1.3.1 电导率滴定参数的最佳范围　针对不同浓度的待测液，为了确定滴定剂液浓度和待测液体积，采用 1.2 节建立的电导率滴定动力学模型进行分析。判定参数为滴定曲线某点左右点切线间夹角($\Delta\theta_{r_1}$)。图 4 为滴定 0.01 mol/L 的 SO_4^{2-}时滴定剂液浓度和待测液体积最佳区域。此处有 5 条界线需要说明：第 1 条界线是为保证滴定精度，滴加进去的待测液体积不能少于 0.1 mL；第 2 条界线是为保证待测液需要淹没电导电极，待测液浓度最小不能小于 5 mL；第 3 条界线是为保证滴定过程中能够快速均匀的搅拌所需的最大待测液体积不能大于 10 mL；第 4 条是为保证消除滴加进去的体积使滴定曲线非线性化，且保证滴定效率，滴加进去的滴定液尽量控制在 1.5 mL 以下；第 5 条界线是肉眼能够清楚识别的角度线，以 10°为基准。可见对于 0.01 mol/L 的 SO_4^{2-}，最小滴定剂浓度为 0.044 mol/L，随待测液体积的增加，滴定剂浓度也逐渐增大，$\Delta\theta_{r_1}$最小值为 60°，远大于 10°，很容易判定滴定终点。

1.3.2 H^+和 OH^-对最佳滴定参数的影响　通过 HCl 和 NaOH 讨论不同浓度 H^+和 OH^-对 0.01 mol/L 的 SO_4^{2-}最佳滴定参数区域的影响。0.01 mol/L 和 0.10 mol/L 的 HCl 影响显示在图 5a 和图 5b 中。与图 4 相比，加入 0.01 mol/L 的 HCl 对最佳滴定参数区域大小影响不大，即滴定剂最小浓度 0.033 mol/L，$\Delta\theta_{r_1}$最小值也在 60°。当 HCl 浓度增加到 0.1 mol/L，最小待测液体积增加为 6 mL，最小滴定剂浓度增加到 0.112 mol/L，$\Delta\theta_{r_1}$值在 10°~15°，很难判定滴定终点。

0.1 mol/L 和 0.2 mol/L 的 NaOH 影响显示在图 6a 和图 6b 中，待测液含有 0.1 mol/L 的 NaOH 时，滴定剂最小浓度为 0.037 mol/L，$\Delta\theta_{r_1}$最小值接近 10°，但最佳滴定区域比相同浓度的 HCl 要大，这是因为 H^+的摩尔电导率比 OH^-的大。当 NaOH 浓度增加到 0.2 mol/L，最小待测液体积增加为 8 mL，最小滴定剂浓度增加到 0.131 mol/L，$\Delta\theta_{r_1}$值在 10°~12°，滴定终点已经很难判定。

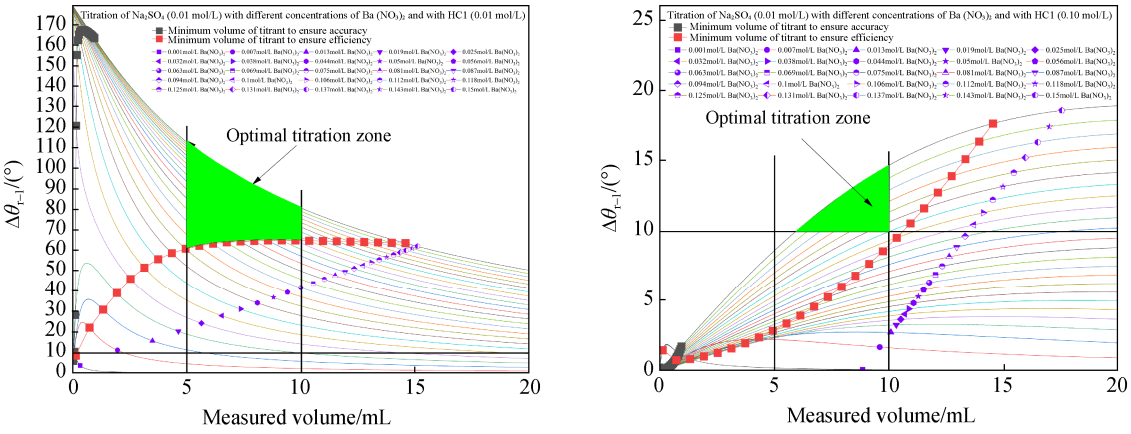
0.1 mol/L 和 0.5 mol/L 的 NaCl 影响显示在图 7a 和图 7b 中，待测液含有 0.1 mol/L 的 NaCl 时，滴定剂最小浓度为 0.044 mol/L，$\Delta\theta_{r_1}$最小值为 40°，滴定终点还很容易判定，但最佳滴定区域比包含浓度的 HCl 和 NaOH 要大很多，这是因为 Cl^-的摩尔电导率比 H^+和 OH^-的要大很多。当 NaCl 浓度增加到 0.5 mol/L，最小待测液体积增加为 9 mL，最小滴定剂浓度增加到 0.143 mol/L，$\Delta\theta_{r_1}$值在 10°~11°，滴定终点也已经很难判定。



$\Delta\theta_{r_1}$ is the tangent angle difference before and after the end point of the conductivity curve titration.

图 4　SO_4^{2-}电导率滴定参数的最佳区域

Fig. 4　Optimum region of SO_4^{2-} conductivity titration parameters

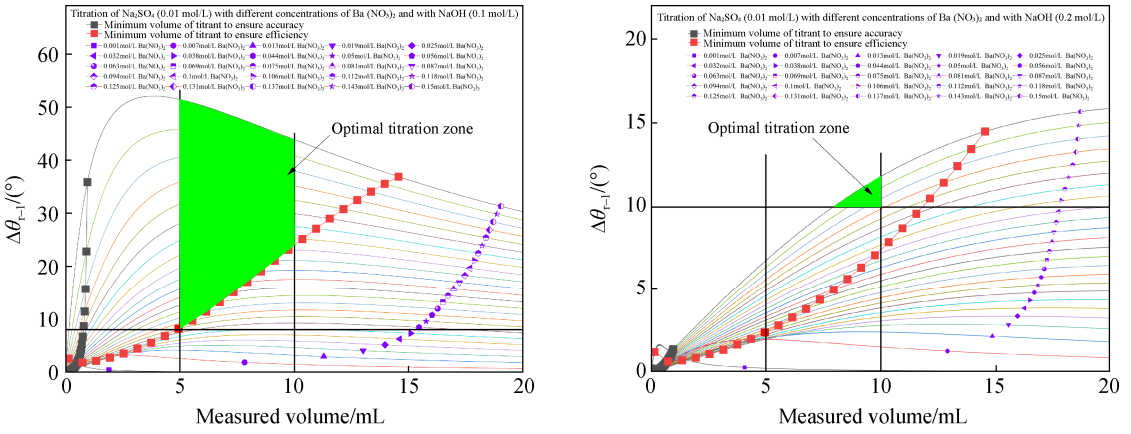


(a) Titration of Na_2SO_4, (0.01 mol/L) with different concentrations of $Ba(NO_3)_2$, and with HCl (0.0l mol/L)

(b) Titration of Na_2SO_4, (0.01 mol/L) with different concentrations of $Ba(NO_3)_2$, and with HCl (0.1 mol/L)

图 5 HCl 对 SO_4^{2-}电导率滴定参数的最佳范围的影响

Fig. 5 Effect of HCl optimum region of SO_4^{2-} conductivity titration parameters

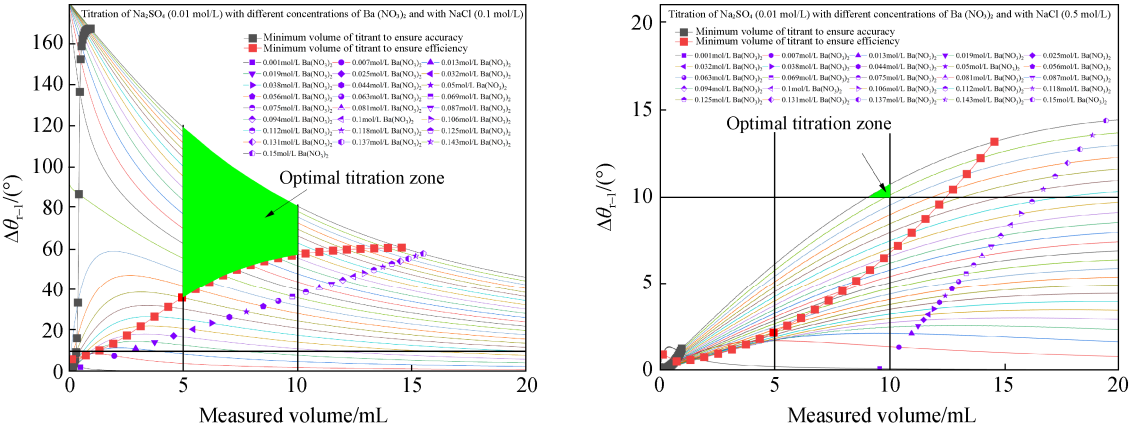


(a) Titration of Na_2SO_4, (0.01 mol/L) with different concentrations of Ba $(NO_3)_2$, and with NaOH (0.0l mol/L)

(b) Titration of Na_2SO_4, (0.2 mol/L) with different concentrations of Ba $(NO_3)_2$, and with NaOH (0.0l mol/L)

图 6 NaOH 对 SO_4^{2-}电导率滴定参数的最佳范围的影响

Fig. 6 Effect of NaOH optimum region of SO_4^{2-} conductivity titration parameters



(a) Titration of Na_2SO_4, (0.01 mol/L) with different concentrations of Ba $(NO_3)_2$, and with NaCl (0.0l mol/L)

(b) Titration of Na_2SO_4, (0.01 mol/L) with different concentrations of Ba $(NO_3)_2$, and with NaCl (0.5 mol/L)

图 7 NaCl 对 SO_4^{2-}电导率滴定参数的最佳范围的影响

Fig. 7 Effect of NaCl optimum region of SO_4^{2-} conductivity titration parameters

当 HCl 和 NaOH 不高于 0.1 mol/L，可将待测液分别用 NaOH 和 HCl 中和成 NaCl，进而消除摩尔电导率较大的 H^+和 OH^-，使原来不可滴定的 SO_4^{2-}变成可能。但是当 H^+和 OH^-的浓度较大时，比如大于 0.5 mol/L，且溶液中还包含大量的 Ca^{2+}和 Cl^-时，这种情形经常出现在水泥基材料的 SO_4^{2-}滴定中，因此需要对这些干扰性离子进行去除。

1.4　水泥基材料中 SO_4^{2-}滴定时干扰离子的去除

1.4.1　自由 SO_4^{2-}滴定时干扰离子的去除　　受硫酸盐腐蚀的水泥基材料自由 SO_4^{2-}滴定时，浸出液中主要离子有 Ca^{2+}、Na^+、K^+、OH^-和 SO_4^{2-}。本工作提出了采用 CO_2 加 HCl 酸化方式消除 OH^-和 Ca^{2+}。溶出的上清液通入 CO_2 后会发生如下反应：

$$2OH^- + Ca^{2+} + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow + H_2O \quad (15)$$

通过上述反应消除大量 OH^-的同时，也消除了 Ca^{2+}，若溶液中含有 Mg^{2+}的也会被消除。一般情况下，水泥基材料水溶浸出液中 OH^-浓度大于 Ca^{2+}，此时，再加入 HCl 将溶液调成弱酸性，消除了多余的 OH^-，及溶液中 CO_3^{2-}。

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2 \quad (16)$$

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O \quad (17)$$

通过上述反应，消除了大部分 OH^-，及全部的 Ca^{2+}和 Mg^{2+}，溶液中剩余的摩尔电导率较高的 OH^-被替换为较低的 NO_3^-，从而极大地增加了 SO_4^{2-}对溶液电导率贡献。值得注意的是，CO_2 量不能过量，否则 OH^-将转化为 HCO_3^-，再加入 HNO_3 后达不到同时消除 Ca^{2+}目的，操作过程中可采用 pH 计监控，每 30 s 间隔测定 pH 值，待 pH 值降至 7.0 以下停止通气，确保反应效果。自由 SO_4^{2-}电导率滴定干扰离子去除示意图见图 8。

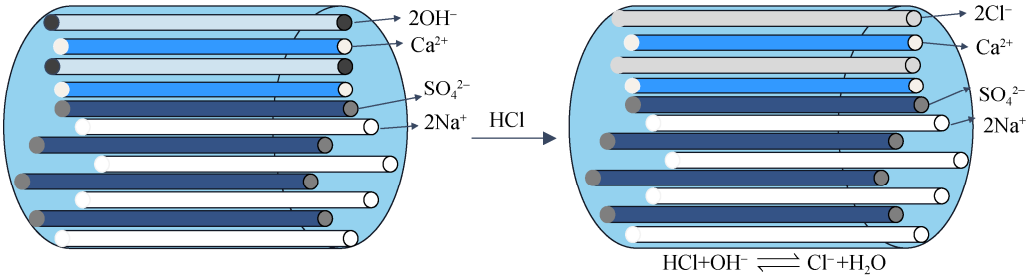


图 8　自由 SO_4^{2-}电导率滴定干扰离子去除示意图

Fig. 8　Schematic diagram of ion removment in conductivity titration of free SO_4^{2-}

1.4.2　总 SO_4^{2-}滴定时干扰离子的去除　　受硫酸盐腐蚀的水泥基材料自由 SO_4^{2-}滴定时，为了能够消除跟多的干扰性离子，采用 HCl 进行溶解，为保证 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 充分溶解，加入的 HCl 浓度为 1.3 mol/L。浸出液中主要的离子有 H^+、Cl^-、Ca^{2+}、Na^+、K^+、和 SO_4^{2-}。

本工作提出了 Ag_2O、CO_2 和 HCl 联合的方法消除浸出液中大量的 H^+、Cl^-和 Ca^{2+}等离子，总 SO_4^{2-}电导率滴定干扰离子去除示意图见图 9。首先在浸出液中加入 Ag_2O 将发生如下反应：

$$Ag_2O + 2H^+ \rightleftharpoons 2Ag^+ + H_2O \quad (18)$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow \quad (19)$$

Ag_2O 加入后，溶液中部分 H^+转化为电导率较差的 H_2O，同时生成的 Ag^+与 Cl^-反应转化为几乎不导电的 AgCl 沉淀，当溶液中 H^+反应完后，溶液由酸性变为中性。随后 Ag_2O 将发生水解反应：

$$Ag_2O + H_2O \rightleftharpoons Ag^+ + 2OH^- \quad (20)$$

由于浸出液中仍含有 Cl^-，水解生成的 Ag^+与 Cl^-继续生成 AgCl 沉淀，此时溶液又由中性变为碱性。由于浸出液中有大量的 Ca^{2+}，此时通入 CO_2 后会发生式(15)的反应生成 $CaCO_3$。

CO_2 通入后溶液又将从碱性转化为中性，再加入或摇晃多余的 Ag_2O 使其继续水解，从而又有 Ag^+和 OH^-生成，其中 Ag^+又与溶液中的 Cl^-继续反应转化为 AgCl 沉淀，再通入 CO_2 使得 Ca^{2+}转化为 $CaCO_3$ 沉淀，经过多次循环操作，最终使得溶液中 H^+、Cl^-和 Ca^{2+}浓度降低至能通过电导率滴定测试出 SO_4^{2-}的程度。随后再取上清液用 HCl 消除多余 OH^-和 CO_3^{2-}，以获得最终的待测液。

此处的 CO_2 通过柠檬酸 $C_6H_8O_7$ 与 $NaHCO_3$ 发生反应得到，采用的装置是 CO_2 发生器，二者发生如下反应：

$$C_6H_8O_7 + NaHCO_3 \rightleftharpoons C_6H_5O_7Na_3 + H_2O + CO_2\uparrow \quad (21)$$

由于是 Ag_2O 是固体，产生的 AgCl 沉淀易附着

在 Ag_2O 固体表面，阻止了 Ag_2O 的进一步反应，为此，在离子去除期间采用超声辅助的方式清除 Ag_2O 表面的 AgCl，使得 Ag_2O 能够进一步发生反应或水解，进而减少 Ag_2O 用量而达到节约成本的效果。另外，通过计算可知上述反应生成和消耗的 H_2O 对待测溶液体积影响较小，可忽略不计。

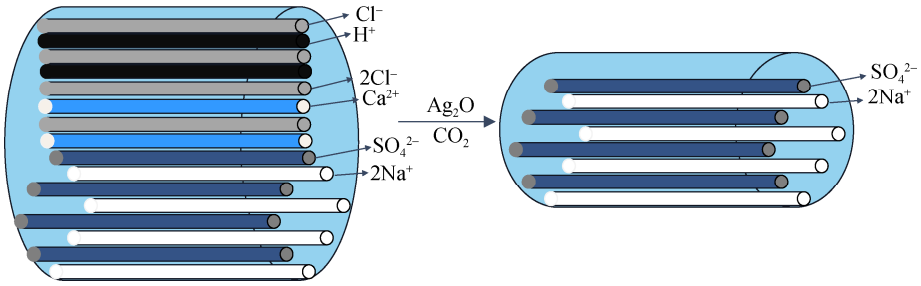


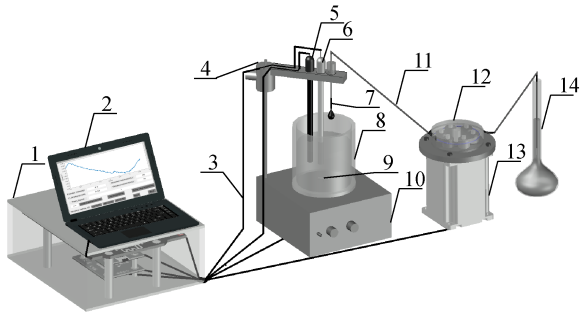
图 9 总 SO_4^{2-}电导率滴定干扰离子去除示意图

Fig. 9 Schematic diagram of ion removment in conductivity titration of total SO_4^{2-}

2 SO_4^{2-}电导率滴定系统及测试步骤

2.1 硬件和软件系统

早年间研究人员提出了许多电导率滴定仪和滴定方法[22, 23]，但由于传感器和收集器的局限性以及滴定方法的不当，未能获得良好的测试结果[24, 25]。本工作在前期基础上研制了新型的电导率滴定仪及滴定系统。滴定硬件系统如图 10 所示，主要由 Goouuu-ESP32、雷磁电导电极 DJS 系列、EC 集成电路模块、DS18B20 温度传感器、42 步进电机、A4899 步进电机驱动模块和磁力搅拌器组成。



Note: 1-Control module; 2-Computer; 3-Wire; 4-Electrode scaffold; 5-Temperature electrode; 6-Conductive electrode; 7-Titration needle; 8-Centrifugal tube; 9-Magnetic rotor; 10-Magnetic stirrer; 11-Standard titrant infusion tube; 12-Peristaltic pump roller rotor; 13-Stepper motor; 14-Titrant storage rrown glass bottles

图 10 电导率滴定装置组成示意图

Fig. 10 Composition diagram of conductive titration device

通过在 Arduino IDE 软件上编写程序，加载到 Goouuu-ESP32 MCU 中，MCU 采集电导率和温度数据，控制步进电机完成滴定过程。数据由 Goouuu-ESP32 收集，并通过串口发送到计算机。通过添加“Matlab 支持包”的 Arduino 硬件，使用 Matlab 程序从串行端口收集数据，通过图形用户界面 GUI 控制滴定过程。用户需要输入粉末重量、溶解粉末的溶液体积、滴定剂浓度、待测液体积、样品名称以及串口编号。实验数据将保存在本地文件夹。

2.2 测试步骤

溶液前处理过程包括：取粉、溶解、过滤和干扰性离子去除。自由 SO_4^{2-}含量和总 SO_4^{2-}含量测试粉量 2~3 g，记为 m，自由 SO_4^{2-}采用 20 mL 去离子水溶解，总 SO_4^{2-}采用 30 mL HCl 溶解，记为 V_1，其中自由 SO_4^{2-}测试时干扰性离子去除采用二氧化碳和最终酸化的方式，总 SO_4^{2-}测试时干扰性离子去除采用氧化银加二氧化碳和最终酸化的方式。试验中需配置 0.01 mol/L 的 Na_2SO_4、0.05 mol/L 的 $Ba(NO_3)_2$。

自由 SO_4^{2-}和总 SO_4^{2-}的电导率滴定步骤相同。电导率滴定步骤包括电导电极校正、滴定体积校正和电导率滴定。详细步骤可见团队编写的相关标准[26]。

2.2.1 电导电极校正 电导电极校正主要包括以下步骤：1) 启动滴定仪，点击清洗/填充按钮，用清水清洗 3 次滴定管；2) 用 10 mL 的量筒取标准电导率溶液 5 mL 于离心管内；3) 将清洗过的电导电极垂直悬空插入离心管内，保证电极片全部淹没在标准电导率溶液中，并将温度传感器置于当前室温下的水中；4) 点击开始按钮进行测试，采集 100 个电导率数值取平均，把电导率平均值与标准电导率溶液 12.88 mS/cm 的比值作为电导电极矫正系数，并将其输入控制程序中；5) 点击结束按钮终止测试，按步骤 1 清洗滴定管。

2.2.2 滴定体积校正 滴定体积校正主要包括以下步骤：1) 按电导电极校正的步骤 1 进行，然后用滴定剂填充滴定管；2) 量 0.01 mol/L Na_2SO_4 标准溶液 5 mL 放入离心管内；3) 将磁力搅拌子放入离心

管，将离心管固定在磁力搅拌器中心；4) 按电导电极校正的步骤 3 进行，并将滴定针放入离心管页面以下；5) 启动磁力搅拌器，保证磁力转子搅拌过程中不碰发生碰撞；6) 点击开始按钮，观察电导率滴定曲线，当电导率滴定曲线出现明显变化点，且明显变化点之后电导率呈线性变化趋势，继续滴加 0.1~0.2 mL 滴定剂；7) 点击结束按钮，按电导电极校正的步骤 5 结束测试。

通过滴定后期线性变化段的延长线与滴定曲线切点得到滴定剂滴加体积，结果保留 3 位小数；将理论上应消耗的 1 mL 与测试获得的 $Ba(NO_3)_2$ 滴加体积的比值作为滴定体积矫正系数，将滴定程序中的滴定体积矫正系数修改为当前测算值。注意：滴定过程中，滴定速率宜为 0.06 mL/s，当电导率滴定仪在同一个滴定速率下累计使用时间达到 120 h，更换滴定针、滴定管、步进电机时，更换 $Ba(NO_3)_2$ 标准溶液浓度时，改变滴定速率时，应再次进行滴定体积校正。

2.2.3　电导率滴定　　电导率滴定按一下步骤进行：1) 启动并清洗电导率滴定仪，电导电极校正的步骤 1 执行；2) 量取待测溶液 5 mL 置于离心管内，记为 V_2；3) 后续滴定操作按滴定体积校正步骤 3~7 执行。采用斜率法获得滴加的 $Ba(NO_3)_2$ 体积，记为 V_t，结果保留 3 位小数。

2.3　SO_4^{2-}测试结果计算

混凝土中的自由 SO_4^{2-}含量按式(22)计算。

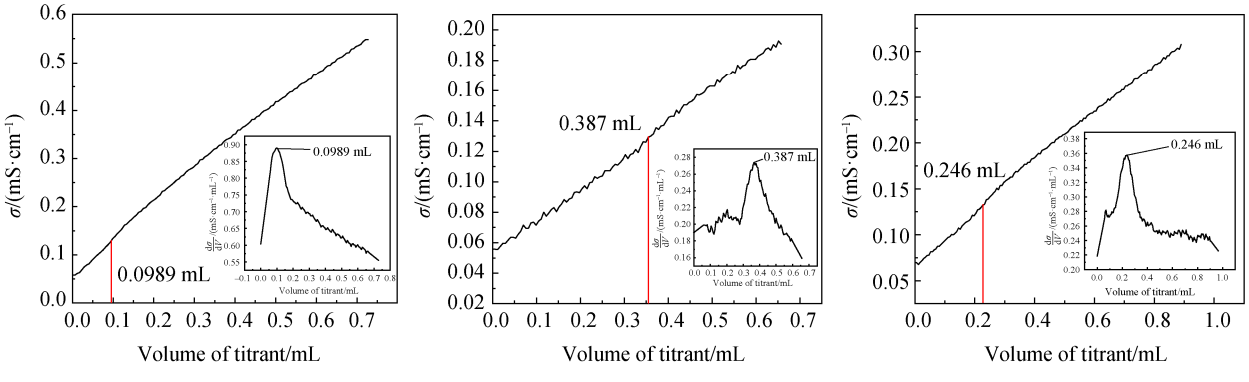
$$w_a = \frac{XV_t c_{Ba(NO_3)_2}}{m\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} \tag{22}$$

式中：w_a 是混凝土中总 SO_4^{2-}质量分数(%)，保留 3 位小数，混凝土中自由 SO_4^{2-}含量用 w_w 表示，也采用式(22)计算；X 是换算系数，0.96 g/mol；$c_{Ba(NO_3)_2}$ 是 $Ba(NO_3)_2$ 标准溶液浓度(mol/L)；V_t 是 $Ba(NO_3)_2$ 标准溶液用量(mL)；V_1 是溶解混凝土粉末的水或 HCl 用量(mL)；V_2 是包含待测溶液体积(mL)；m 是溶解的混凝土粉末质量(g)。

3　结果与讨论

3.1　电导率滴定与其他方法的对比

3.1.1　电导率滴定法　　为评估电导率滴定法对 SO_4^{2-}的分辨率，用小量程 0.05~200.00 μS/cm 电导电极，采用 5、20、30 mL 浓度 0.1 mmol/L 的 Na_2SO_4 溶液作为待测对象，滴定剂为 0.005 mol/L 和 0.01 mol/L 的 $Ba(NO_3)_2$，滴定曲线如图 11 所示。值得注意的是，0.1 mmol/L 的 Na_2SO_4 相当于 9.6 mg/L SO_4^{2-}，假设用 20 mL 去离子水溶解 3 g 的水泥基材料粉末质量，换算后 SO_4^{2-}质量浓度为 0.000 64%，足以满足建材行业对 SO_4^{2-}测试的要求。从图 11 可以看出，滴定终点不明显，但有拐点出现，可通过微分的方式进行确定。发现即使在体积仅为 5 mL 的低浓度样品中，电导率曲线仍呈现出可识别的拐点，导数曲线在 0.0989 mL 处出现明显峰值，体现出该方法在微量 SO_4^{2-}分析中具有较高的分辨能力。在 20 mL 和 30 mL Na_2SO_4 溶液中，虽然导数曲线峰值更加尖锐、终点识别更为清晰，但导数最高点对应的体积与真实值偏差较大，这是因为体积过大搅拌不均匀导致。实验结果表明，电导率滴定法最小分辨率可达到 0.1 mmol/L。



(a) 0.005 mol/L $Ba(NO_3)_2$ titrating 5 mL 0.000 1 mol/L Na_2SO_4　(b) 0.005 mol/L $Ba(NO_3)_2$ titrating 20 mL 0.000 1 mol/L Na_2SO_4　(c) 0.01 mol/L $Ba(NO_3)_2$ titrating 30 mL 0.000 1 mol/L Na_2SO_4

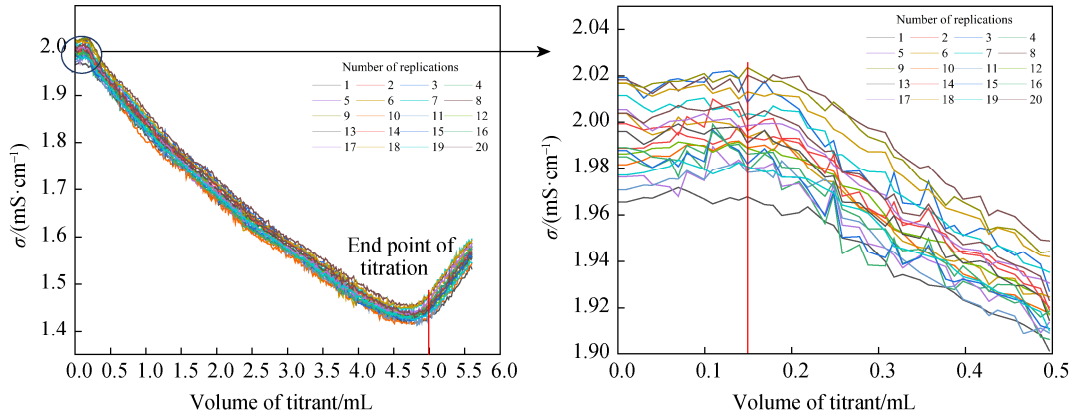
Note: σ is electrical conductivity; V is volume of titrant.

图 11　SO_4^{2-}电导率滴定最小分辨率测试结果及一阶导数曲线

Fig. 11　Test results of SO_4^{2-} conductometric titration in the minimum resolution and first derivative curve

通过使用 0.02 mol/L 的 $Ba(NO_3)_2$ 滴定 5 mL 浓度 0.01 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液进行滴定精度分析。图 12 展示 20 组重复滴定曲线，滴定曲线上未饱和阶段与晶核形成阶段之间的分界点不明显，而晶核形成阶段与晶体生长阶段之间的分界点较为明显，在 0.15 mL 处；晶体生长阶段与滴定反应终点阶段之间的分界点也较为明显，约在 5 mL 处。各组滴定终点所对应的 $Ba(NO_3)_2$ 体积约为 5 mL，与理论值很接近。20 次重复滴定中，$Ba(NO_3)_2$ 滴定体积的平均值为 5.00 536 mL，标准差(RSD)为 0.41，可见电导率滴定仪具有较高的稳定性。

在回收率实验中，使用浓度为 0.02 mol/L 的 $Ba(NO_3)_2$ 溶液作为滴定剂，设置了 2 个实验组 A 和 B，分别对未加标样品和加标样品进行滴定，结果见表 2。A 组中的未加标样品为 4 mL 的 0.01 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液，B 组中的未加标样品为 4 mL 的 0.02 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液。加标所用的溶液为：A 组加入 2 mL 的 0.02 mol/L Na_2SO_4 溶液，B 组加入 2 mL 的 0.01 mol/L Na_2SO_4 溶液。可见其回收率均较高，在 103%左右。



(a) 0.02 mol/L $Ba(NO_3)_2$ titrating 5mL 0.01 mol/L Na_2SO_4 (b) Local enlarged graph of Fig. 12a

图 12 SO_4^{2-}电导率滴定精度重复性测试结果

Fig. 12 Repeatability test results of SO_4^{2-} conductometric titration in the precision

表 2 电导率滴定测试 SO_4^{2-}回收率检测结果

Table 2 Recovery test results of conductometric titration SO_4^{2-}

Group	Initial concentration/ (mol·L^{-1})	Adding concentration/ (mol·L^{-1})	Theoretical volume increment/mL	Actual volume increment /mL	Recovery rate/%
A	0.1	0.02	2	2.079	103.9
B	0.2	0.01	1	1.032	103.2

3.1.2 重量法 采用 50 mL 浓度 0.1、0.5 mmol/L 和 10 mmol/L 的 Na_2SO_4 作为待测液评估重量法最小分辨率，加入体积比 1:1 HCl 调节 pH 值至 5~7，并加入过量 10 mmol/L 氯化钡溶液，在(25±1) ℃下静置 24 h，过滤后采用 800 ℃高温灰化滤纸，结果见表 3。在 0.1 mmol/L 浓度下未能形成可检测的沉淀，说明该方法对该浓度级别的 SO_4^{2-}分辨率不足；在测定 0.5 mmol/L 的 Na_2SO_4 溶液中，测试值与理论值 0.00 585 接近，但 RSD 达到 8.7%，这与过滤过程中的沉淀损失有关；在测定 10 mmol/L Na_2SO_4 溶液中，测试值与理论值 0.0117 接近，RSD 为 5.2%。结果表明：重量法对浓度小于 0.5 mmol/L 的 SO_4^{2-}检测存在明显局限，适用于大于或等于 1 mmol/L 的 SO_4^{2-}测定。相较于电导率滴定法，其最小分辨率较低。

为评估重量法精度，用 0.1 mol/L $BaCl_2$ 测试 0.01、0.02 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中的 SO_4^{2-}含量。结果如表 4 所示，在 0.01 mol/L Na_2SO_4 溶液中，相对标准偏差为 2.33%。在 0.02 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中，相对标准偏差为 1.94%。较低的 RSD 值表明，在较高浓度条件下，硫酸钡沉淀的生成更加完全和稳定，实验重复性较好，数据一致性较高。这进一步验证了重量法在中高浓度溶液中具有较好的精确度和可靠性。

3.1.3 EDTA 滴定法 为评估 EDTA 滴定法在 SO_4^{2-}分析中的分辨能力，在 20 mL 浓度为 0.1 mmol/L 的 Na_2SO_4 溶液中加入 0.5 mL 浓度 0.01 mol/L 的氯化钡溶液确保硫酸钡沉淀完全生成，加入缓冲液将 pH 值调整到 8~10，加入铬黑 T 至溶液呈紫色，用 EDTA 标准溶液进行滴定，直到溶液的颜色从紫色变为亮

蓝色为止，并记录下所用 0.01 mol/L EDTA 标准溶液的体积，重复 5 次试验。所消耗 EDTA 标准溶液的体积和最小分辨率检测结果见表 5。5 次滴定所消耗的 EDTA 标准溶液体积平均值为 0.362 mL，理论值为 0.30 mL。相对标准差为 4.54%。可见 EDTA 滴定与电导率滴定最小分辨率相当，但铬黑 T 指示剂在 pH 值为 8~10 范围内呈色变化，由紫色转为亮蓝色，只靠视觉观察，容易受到光线、颜色辨别能力等影响，也可能是缓冲液调节不当，铬黑 T 指示剂显色性与 EDTA 络合能力均会受到干扰，另外滴定过程是人为控制，从而影响测试结果的准确性。

为评估 EDTA 法稳定性，采用 0.01 mol/L EDTA 测定浓度为 0.01、0.02 mol/L Na_2SO_4 中的 SO_4^{2-}含量。结果显示在表 6，在 0.01 mol/L Na_2SO_4 溶液中，5 次滴定所消耗的 EDTA 标准溶液体积平均值为 1.91 mL，理论值为 2 mL，相对标准偏差为 2.96%。测试结果的波动略高，这是因为低浓度下终点判定的微小偏差或滴定操作存在细小的误差。在 0.02 mol/L Na_2SO_4 溶液中，5 次滴定所消耗的 EDTA 标准溶液体积平均值为 3.94 mL，理论值为 4 mL，RSD 仅为 1.06%。与重量法相同，在较高浓度下，EDTA 滴定法测定 SO_4^{2-}的稳定性和精确度显著提升，数据一致性良好。

表 3　重量法测试 SO_4^{2-}最小分辨率检测结果

Table 3　Minimum resolution test results of SO_4^{2-} by barium SO_4^{2-} gravimetry

$c(SO_4^{2-})$/(mmol·L^{-1})	Testing times					Mean value/mL	Theoretical value/mL	RSD/%
	1	2	3	4	5			
0.1							0.001	
0.5	0.0050	0.0053	0.0062	0.0048	0.0065	0.00556	0.005	8.71
10.0	0.0110	0.0113	0.0120	0.0108	0.0122	0.01146	0.01	5.23

$c(SO_4^{2-})$ represents the concentration of SO_4^{2-} in the solution; RSD is relative standard deviation.

表 4　重量法测试 SO_4^{2-}精度检测结果

Table 4　Precision test results of SO_4^{2-} by barium SO_4^{2-} gravimetry

$c(SO_4^{2-})$/(mol·L^{-1})	Testing times					Mean value/mL	Theoretical value/mL	RSD/%
	1	2	3	4	5			
0.1	0.1099	0.1122	0.1059	0.1098	0.1121	0.110	0.100	2.33
0.2	0.2253	0.2335	0.2215	0.2261	0.2282	0.226	0.200	1.94

表 5　EDTA 测试 SO_4^{2-}最小分辨率检测结果

Table 5　Minimum resolution test results of SO_4^{2-} by EDTA

$c(SO_4^{2-})$/(mmol·L^{-1})	Testing times					Mean value/mL	Theoretical value/mL	RSD/%
	1	2	3	4	5			
0.1	0.35	0.38	0.38	0.35	0.35	0.362	0.30	4.54

表 6　EDTA 测试 SO_4^{2-}精度检测结果

Table 6　Precision test results of SO_4^{2-} by EDTA

$c(SO_4^{2-})$/(mol·L^{-1})	Testing times					Mean value/mL	Theoretical value/mL	RSD%
	1	2	3	4	5			
0.01	1.90	2.00	1.88	1.85	1.92	1.91	2	2.96
0.02	3.95	3.90	4.00	3.95	3.90	3.94	4	1.06

3.2　测试案例

3.2.1　自由 SO_4^{2-}测试　　将水泥砂浆(40 mm×40 mm×160 mm)暴露于浓度 10%的 Na_2SO_4 溶液中浸泡 9 个月，测试不同深度的 SO_4^{2-}浓度作为电导率滴定的测试案例。水泥砂浆采用 P·II 52.5，水灰比为 0.48，砂胶比为 2.2，粉煤灰掺量(质量分数)为 60%，180 d 抗压强度为 26.0 MPa。采用间隔 2 mm 逐层进行取粉，共取 6 层。自由 SO_4^{2-}电导率滴定曲线如图 13 所示，滴定结果如表 7 所示，最终，自由 SO_4^{2-}浓度随腐蚀深度变化如图 14 所示。通过与 ICP 测试结果相对比，测试结果较为接近，但均比 ICP 测试的小，这可能是因为离子去除过程中沉淀对 SO_4^{2-}的吸附，可见电导率滴定法能够准确的测试出腐蚀水泥基材料中自由 SO_4^{2-}的浓度。

3.2.2　总 SO_4^{2-}测试　　采用与自由 SO_4^{2-}测试同样砂浆试样作为总 SO_4^{2-}测试案例，同样取 6 层进行测试。总 SO_4^{2-}电导率滴定曲线如图 15 所示，滴定结果如表 8 所示，最终，总的 SO_4^{2-}浓度随腐蚀深度变化如图 16 所示。通过与 ICP 测试结果相对比，可见电导率滴定法也能够准确的测试出腐蚀水泥基材料中总 SO_4^{2-}的浓度。

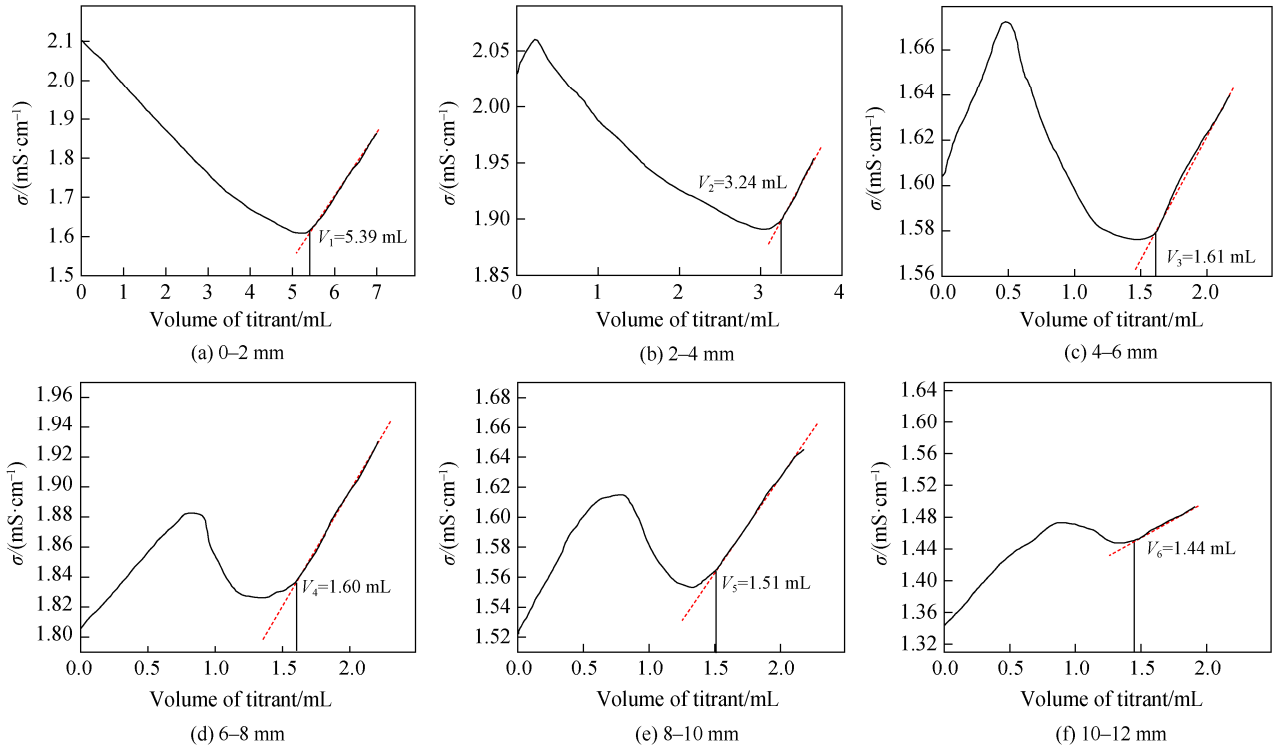


图 13 自由 SO_4^{2-}电导率滴定测试结果

Fig. 13 Data of titration of free SO_4^{2-} within different corrosion depth

表 7 电导率滴定和 ICP 对自由 SO_4^{2-}的测试结果

Table 7 Comparison for results of free O_4^{2-} by conductivity titration and ICP

Depth/mm	Mass/g	Water/mL	Measured volume/mL	End point/mL	w_w/%	
					EC	ICP
0–2	2.9561	20	5	5.39	1.400	1.404
2–4	2.9643	20	5	3.24	0.839	0.834
4–6	2.9785	20	5	1.61	0.415	0.411
6–8	3.1046	20	5	1.60	0.395	0.390
8–10	3.1059	20	5	1.51	0.373	0.368
10–12	2.9708	20	5	1.44	0.372	0.367

w_w is free SO_4^{2-} mass fraction in concrete.

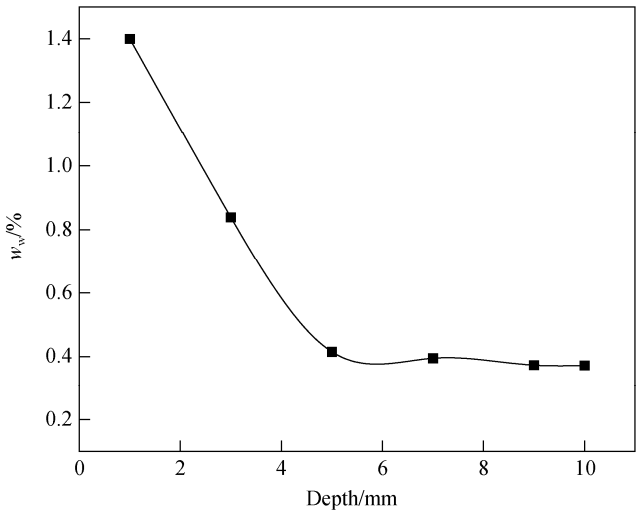


图 14 自由 SO_4^{2-}含量随腐蚀深度的变化

Fig. 14 Development of free SO_4^{2-} within different corrosion depth

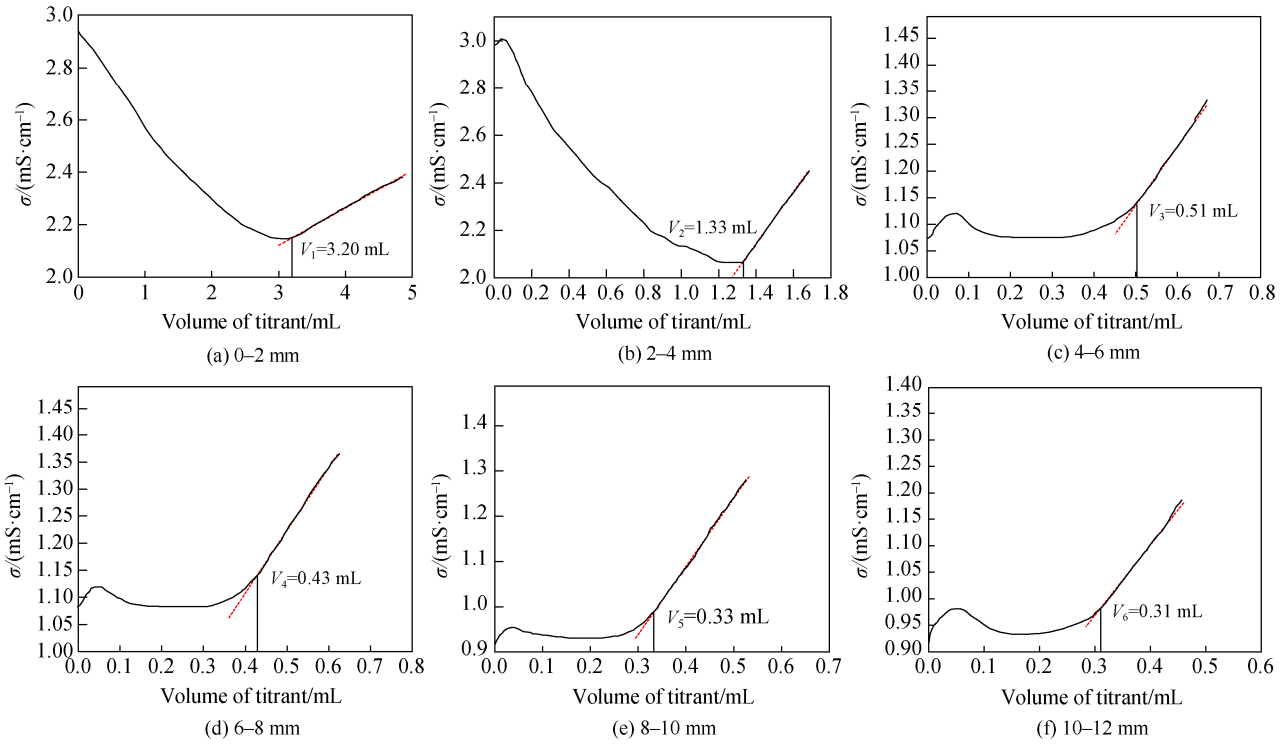


图 15　总 SO_4^{2-}电导率滴定测试结果

Fig. 15　Data of titration of total SO_4^{2-} within different corrosion depth

表 8　电导率滴定和 ICP 对总 SO_4^{2-}的测试结果

Table 8　Comparison for results of total SO_4^{2-} by conductivity titration and ICP

Depth/mm	Mass/g	HCl/mL	Measured volume/mL	End point/mL	w_a/%	
					EC	ICP
0–2	2.6563	30	5	3.20	1.469	1.43
2–4	3.0463	30	5	1.33	1.257	1.45
4–6	3.0658	30	5	0.51	0.479	0.61
6–8	3.0548	30	5	0.43	0.405	0.43
8–10	3.0317	30	5	0.33	0.313	0.37
10–12	3.0542	30	5	0.31	0.292	0.42

w_a is total SO_4^{2-} mass fraction in concrete.

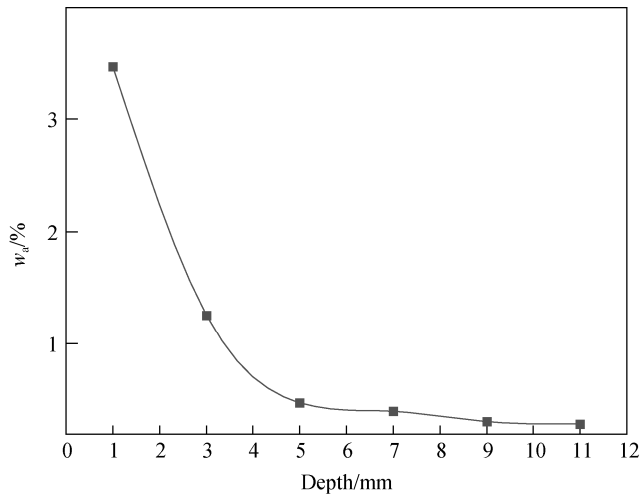


图 16　总 SO_4^{2-}含量随腐蚀深度的变化

Fig. 16　Development of total SO_4^{2-} within different corrosion depth

4 结论

1) 提出了采用电导率滴定的方法测试硫酸盐腐蚀的水泥基材料中自由 SO_4^{2-}含量和总 SO_4^{2-}含量，研发了一台电导率滴定仪。并明确了电导率滴定 SO_4^{2-}的最小分辨率为 0.1 mmol/L、标准差为 0.41、回收率为 103%。获得了高效、准确和经济的测试水泥基材料中 SO_4^{2-}含量的方法。

2) 根据 SO_4^{2-}电导率滴定曲线特征，将其划分为 6 个阶段：未饱和段、结晶成核段、晶体生长段、准反应结束段、反应结束段和无限滴定段。并建立了 SO_4^{2-}电导率滴定模型，根据其模型明确了滴定剂浓度和待测液体积的最佳范围，及 HCl、NaOH 和 NaCl 对滴定剂浓度和待测液体积的最佳范围的影响。

3) 分别提出了在自由 SO_4^{2-}含量和总 SO_4^{2-}含量测试时消除干扰性离子的方法。自由 SO_4^{2-}测试时采用 CO_2 和 HCl 方式去除大量的 OH^-和 Ca^{2+}等；酸溶 SO_4^{2-}测试时，采用 HCl 作为溶解液，并采用 Ag_2O、CO_2 和 HCl 方式去除大量的 H^+、Cl^-和 Ca^{2+}等。

4) 电导率滴定法在检测低浓度 SO_4^{2-}时展现出更高灵敏度和稳定性，检测下限达 0.1 mmol/L，RSD 仅为0.41%，优于EDTA法(4.54%)和重量法(8.71%)。该方法不依赖颜色判断或沉淀分离，抗干扰能力强，适用于样品量少、溶液浑浊或离子复杂的实际工况。

参考文献:

[1] MENG Z Z, LIU Q F, UKRAINCZYK N, et al. Numerical study on the chemical and electrochemical coupling mechanisms for concrete under combined chloride-sulfate attack[J]. Cem Concr Res, 2024, 175: 107368.

[2] 王鹏刚, 莫芮, 隋晓萌, 等. 混凝土中氯盐-硫酸盐耦合侵蚀的化学–损伤–传输模型研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(2): 512–521.
WANG Penggang, MO Rui, SUI Xiaomeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(2): 512–521.

[3] WANG D F, ZHANG Y S, LIU C, et al. A mechanistic model of the degradation of cement-based materials subjected to sulfate attack[J]. Constr Build Mater, 2024, 421: 135654.

[4] 蒋金洋, 郑皓睿, 孙国文, 等. 硫酸盐侵蚀混凝土的数值模拟[J]. 建筑材料学报, 2023, 10: 1047–1053.
JIANG Jinyang, ZHENG Haorui, SUN Guowen, et al. J Build Mater, 2023, 10: 1047–1053.

[5] WANG D F, ZHANG Y S, LI Z H, et al. Degradation of mortar fully buried in saline soil containing sodium sulfate or magnesium sulfate[J]. Constr Build Mater, 2023, 369: 130620.

[6] 王大富. 硫酸盐渍土腐蚀下水泥基材料性能演化规律、机理与模型研究[D]. 南京: 东南大学, 2023.
WANG Dafu. Study on performance evolution, mechanisms and corrosion model of cement-based materials exposed to saline soil with sulfate [D]. Nanjing: Southeast University, 2023.

[7] 全国水泥标准化技术委员会. GB/T 176—2025 水泥化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[8] 交通运输部公路科学研究院. JTS/T 236-2019 水运工程混凝土试验检测技术规范[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.

[9] 交通运输部公路科学研究院. JTG 3430—2020 公路土工试验规程[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.

[10] 朱浩宇, 薛鸿杰, 邵姝文, 等. 混凝土内部硫酸根离子检测方法及扩散理论综述[J]. 混凝土, 2024, 1: 74–77.
ZHU Haoyu, XUE Hongjie, SHAO Shuwen, et al. Concrete, 2024, 1: 74–77.

[11] 宋金如, 刘淑娟, 朱霞萍. 测定水中硫酸根方法的概述[J]. 华东地质学院学报, 2002, 25(2): 154–158.
SONG Jinru, LIU Shujuan, ZHU Xiaping. J East China Geol Inst, 2002, 25(2): 154–158.

[12] 赵飞. EDTA 间接配位滴定法测定硫酸根的方法分析[J]. 城市道桥与防洪, 2012, 5: 55–57.
ZHAO Fei. Urban Roads Bridg Flood Control, 2012, 5: 55–57.

[13] WANG D F, ZHANG Y S, LI Z H, et al. Systemical investigation on the determination of sulfate in cement-based materials based on a promoted conductometric titrator[J]. Measurement, 2022, 203: 111909.

[14] ZHU X C, WANG D F, ZHANG Y S, et al. Study on sulfate diffusion test and mathematical model of manufactured sand concrete under typical freeze-thaw environment in Northwest China[J]. Constr Build Mater, 2024, 419: 135559.

[15] WANG D F, ZHANG Y S, PANG B, et al. Study on test of free and total SO_4^{2-} in cement-based materials subjected to sulfate attack by conductivity titration[J]. Constr Build Mater, 2024, 424: 135905.

[16] WANG D F, LI Y, ZHANG Y S, et al. Test of Cl^- and SO_4^{2-} in concrete exposed to composite salt environment by conductivity titration[J]. Constr Build Mater, 2024, 443: 137525.

[17] WANG D F, ZHANG Y S, PANG B, et al. Study on the optimal conductivity titration parameters for SO_4^{2-} in cement-based materials[J]. Measurement, 2024, 237: 115277.

[18] EVERY H, BISHOP A G, FORSYTH M, et al. Ion diffusion in molten salt mixtures[J]. Electrochim Acta, 2000, 45(8–9): 1279–1284.

[19] WALDEN P. Über die Berechnung der Grenzwerte λ_∞ des Äquivalentleitvermögens von ein-einwertigen bis ein–*n* wertigen Salzen in wässerigen und nichtwässerigen Lösungen[J]. Z Für Phys Chem, 1924, 108U(1): 341–386.

[20] SNYDER K A, FENG X, KEEN B D, et al. Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH^-, K^+ and Na^+ concentrations[J]. Cem Concr Res, 2003, 33(6): 793–798.

[21] COVINGTON A K. Handbook of aqueous electrolyte solutions. physical properties, estimation and correlation methods[J]. Electrochim Acta, 1986, 31(12): 1679.

[22] KATZ D A, WILLIS C. Two safe student conductivity apparatus[J]. J Chem Educ, 1994, 71(4): 330.

[23] ZAWACKY S K S. A cheap, semiquantitative hand-held conductivity tester[J]. J Chem Educ, 1995, 72(8): 728.

[24] THOMAS E B, NOOK R J. A simple assembly for conductometric titrations[J]. J Chem Educ, 1952, 29(10): 491.

[25] BURAS J, RIED J D. Simplified conductometric titration apparatus[J]. Ind Eng Chem Anal Ed, 1944, 16(9): 591.

[26] 中国工程建设标准化协会. T/CECS 10433—2024 混凝土中硫酸根离子含量测定—电导率滴定法[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2024.

Test of SO_4^{2-} in Cement-Based Materials Based on Conductivity Titration

ZHANG Yunsheng[1], *LIU Cheng*[1], *WANG Dafu*[2], *LI Yue*[3], *SUN Yudong*[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. School of Architecture and Planning, Yunnan University, Kunming 650091, China; 3. School of Civil Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Extended Abstract

Introduction It is essential for understanding sulfate-induced deterioration mechanisms to quantify sulfate ions (SO_4^{2-}) in cement-based materials accurately. Reliable sulfate measurements are also required for developing corrosion prediction models and for supporting durability-oriented design and maintenance strategies. Conventional analytical methods, including gravimetric analysis and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) titration, have limitations in highly alkaline and turbid cement extracts that contain multiple interfering ions such as Ca^{2+}, Mg^{2+}, OH^-, Na^+, and Cl^-. These characteristics complicate endpoint identification and reduce measurement precision. The difficulty becomes more pronounced when sulfate concentrations are low, which is typical in the early and intermediate stages of sulfate ingress. Therefore, a rapid, accurate and interference-resistant technique is required. This study was to establish conductivity titration as a reliable method for quantifying sulfate in cement-based materials.

Methods The conductivity titration system used was constructed with a DJS series conductivity electrode, a DS18B20 temperature compensation module, an automated peristaltic pump and a microcontroller unit. Barium nitrate ($Ba(NO_3)_2$) was selected as a titrant. Standard sulfate solutions were first tested to establish the characteristic stages of the titration process. The titration curve of SO_4^{2-} conductivity could be divided into unsaturated section, crystallization nucleation section, crystal growth section, quasi-reaction end section, reaction end section and infinite titration section. The endpoint was identified by a slope transition between the crystal growth and completion stages.

Optimal operational parameters were identified through repeated tests. These included the appropriate titrant concentration, droplet rate, sample volume and working temperature. Interference-removal procedures were then developed to address the complex ionic environment of cement-based systems. Carbon dioxide (CO_2) was used to eliminate OH^- and Ca^{2+} during free sulfate measurements. A treatment involving silver oxide(Ag_2O), carbon dioxide (CO_2) and hydrochloric acid (HCl) was applied to eliminate H^+, Ca^{2+} and Cl^- during total sulfate analysis. The accuracy, resolution, and repeatability of conductivity titration were validated using standard SO_4^{2-} solutions and compared with gravimetric and EDTA titration methods.

Results and discussion The optimized conductivity titration system achieves a minimum SO_4^{2-} resolution of 0.1 mmol/L, indicating sufficient sensitivity for detecting sulfate ingress in cement-based materials. Clear and reproducible inflection points appear on conductivity-volume curves even at low concentrations, ensuring accurate endpoint identification. For a solution containing 0.01 mol/L SO_4^{2-}, a titrant concentration of at least 0.033 mol/L $Ba(NO_3)_2$ produces a slope change greater than 60°, confirming a distinct crystallization transition. The results of repeatability tests verify the stability of the method, and 20 consecutive titrations yield an average titrant consumption of approximately 5 mL with a standard deviation of 0.41.

Interference removal proves an essential for maintaining measurement accuracy. CO_2 and HCl can be used to remove some interfering ions such as OH^- and Ca^{2+} in the test of free sulfate ions. In the acid-soluble sulfate test, HCl is used as a dissolution solution. Ag_2O, CO_2 and HCl can be used to remove a large number of interfering ions such as H^+, Cl^- and Ca^{2+}, and improve the stability of the titration curves. The results of comparative experiments show that conductivity titration provides more reliable results than gravimetric analysis and EDTA titration when samples are turbid, contain multivalent cations or exhibit a unstable color, or when SO_4^{2-} concentrations vary in a wide range. The gravimetric analysis produces large errors at SO_4^{2-} contents of below 0.5%, and the EDTA titration is strongly affected by Ca^{2+}, Mg^{2+} and turbidity. In contrast, the conductivity titration accurately reflects changes in ionic composition regardless of solution appearance.

The results of tests on sulfate-exposed cement paste confirm that the method can resolve SO_4^{2-} profiles and diffusion gradients within the material. This ability demonstrates its potential for evaluating the progression of sulfate attack and for supporting durability assessment and corrosion monitoring.

Conclusions The conductivity titration could provide an accurate and stable quantification of both free and total SO_4^{2-} in cement-based materials. The optimized titration parameters produced clear and reproducible inflection points on conductivity-volume curves, enabling reliable endpoint identification even at low sulfate concentrations. The pretreatment procedures designed for alkaline and ion-rich cement extracts effectively eliminated OH^-, Ca^{2+}, H^+ and Cl^-, ensuring a high measurement precision. The results of comparative tests showed that conductivity titration exhibited significantly better adaptability than gravimetric analysis and EDTA titration, especially for turbid or multi-ion systems. Application of the method to sulfate-exposed cement paste confirmed its capability to resolve sulfate profiles and identify diffusion gradients. This study demonstrated that conductivity titration could be an effective analytical tool for sulfate determination in cementitious materials and offer a promising potential for improving durability evaluation and corrosion monitoring in concrete structures.

Keywords sulfate ion test; conductivity titration; sulfate corrosion; durability; cement-based materials