



LUND UNIVERSITY

CIBA-Corning 926 Chloride analyzer : provning av kloridanalys på betong

Peterson, Olof

1993

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Peterson, O. (1993). *CIBA-Corning 926 Chloride analyzer : provning av kloridanalys på betong*. (Rapport TVBM (Intern 7000-rapport); Vol. 7045). Avd Byggnadsmaterial, Lunds tekniska högskola.

Total number of authors:

1

General rights

Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

Read more about Creative commons licenses: <https://creativecommons.org/licenses/>

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00



CIBA-CORNING 926 Chloride Analyzer
PROVNING AV KLORIDANALYS PÅ BETONG

Olle Peterson

RAPPORT TVBM 7045

LUND

Förord

För kemisk analys av klorid i betong finns standardiserade volumetriska metoder. Avdelningen har dessutom möjlighet att utnyttja en jonselektiv elektrod.

Emellertid är det relativt komplicerat att lära sig behärska de volumetriska analysmetoderna så att resultaten blir pålitliga. Avsikten med föreliggande orienterande undersökning var att prova ett alternativ till volumetrisk titrering som bygger på att silverjoner tillförs provet från en silveranod som belastas med en analys-ström.

Även indikeringen av slutpunkten görs på elektrisk väg med ett par silverelektroder som ingår i en "dead stop"-krets. Denna förändrar sina elektriska egenskaper då all klorid blivit utfälld som silverklorid, och lösningens halt av silverjoner följaktligen börjar stiga. Analysströmmen bryts då, och utrustningen indikerar hur stor elektrisk laddning som passerat silveranoden. Mätutrustningen kalibreras så att den kommer att ange halten klorid som tillsatts analysbägaren i 0,5 ml provlösning, och denna halt anges i milligram klorid per liter.

Undersökningen har gjorts i samarbete med Palle Sandberg som komplettering till en serie undersökningar som han genomfört med jonselektiv elektrod.

Lund i mars 1993

Olle Peterson

Innehållsförteckning	Sida
Sammanfattning	2
1. Fyra betongprov med 0,30 % klorid	3
2. Betong nr 7-0.40 3 %	4
3. S 13-serien	6
4. Diskussion av analysresultaten	8
5. Återstående problem	8
6. Viktigt med konditioneringen	8
7. Analysanvisning	10
7.1 Arbetsprincip	10
7.2 Förfarande	10

Sammanfattning

Några betongprov, som tidigare hade analyserats med avseende på klorid med jonselektiv elektrod, undersöktes med CIBA-CORNING 926 Chloride Analyzer.

Instrumentet genomför en titrering med silverjoner. I stället för att man tillför silvernitrat i lösning med hjälp av en byrett (ett måttkärl) tillför instrumentet silverjoner till provbägaren från en silveranod med hjälp av en konstant ström.

Som indikator på att titreringen är fullbordad används ett "dead stop" system av två silverelektroder. När silverjonerna från anoden förbrukat all klorid i provlösningen, ökar silverjonernas koncentration, och indikatorelektroden stoppar strömmen. Ett sifferfönster visar hur lång tid strömmen flutit, och i fönstret visas ett tal mellan 0 och 999. Med en justerskruv inställes känsligheten så att talet anger koncentrationen klorid i mg per liter, varvid förutsättes att 0,5 ml av lösningen tillsatts i provbägaren.

Undersökningen visade, att betongen måste vara så finmald att den ringa mängd betong som invägts innehåller cementpasta som är representativ för betongen i sin helhet.

Någon av silverelektrodena, i första hand anoden och en av indikatorelektrodena, kan behöva poleras. Görs inte detta, kan ett fel uppkomma i indikeringen, som märks såsom en ökad standard-deviation om ett antal titreringar genomförs.

Efter 7 titreringar måste den elektrolyt förnyas, till vilken provlösningen sättes. Elektrolyten måste först "konditioneras", och det är väsentligt att den tillförs kloridlösning, t ex svarande mot 200 mg/l. Saknar elektrolyten klorid, kommer den första kloridtitreringen att ge ett för högt värde, och felet kan mycket väl uppgå till 20 mg klorid per liter.

1. Fyra prov med 0,30 % klorid

Invägda prov är efter upplösning spädda till 50 ml

Prov	Invägt, g	Kalibr mg Cl/liter	Avläsn. mg Cl/liter	% Cl
573-39	1,56	204	97	
			101	
			101	
		Mdv	100	0,32
		Stddev.	2,3	
573-55	1,56	198	108	
			101	
			101	
		Mdv	103	0,33
		Stddev.	4	
573-61	1,56	183	83	
		200	87	
			83	
		Mdv	84	0,26
		Stddev.	2,3	
573-122	1,56	222	91	
		199	89	
			90	
		Mdv	90	0,28
		Stddev.	1	

Kommentar: Skillnaden mellan medelvärdena för de fyra proven är väsentligt större än standarddeviationen för de tre avläsningarna för vart och ett av proven.

Kommentar Slutsatsen av detta är att proven innehöll alltför mycket (forts.) grovmald ballast. Halten cementpasta, som innehåller klorid, är därför inte för den enskilda invägningen representativ för halten cementpasta i hela provet. Detta hade därför bort vara finare malt.

2. Betong nr 7-0.40 3 %

Invägda prov är efter upplösning spädda till 50 ml

Prov, mm "% Cl ⁻ "	Invägt, g	Kalibr. mg Cl/liter	Avläsn. mg Cl/liter	% Cl ⁻	Metod- kvot
0,0-0,85	2,33	212	96		
		204	90		
			89		
0,21		Mdv	92	0,20	0,94
		Stddev.	3,8		
0,85-1,6	2,5	223	136		
		198	125		
			111		
0,285		Mdv	124	0,25	0,88
		Stddev.	12,5		
1,6-3,4	2,5	205	94		
		196	86		
			87		
0,20		Mdv	89	0,18	0,9
		Stddev.	4,4		
3,4-4,8	2,5	211	69		
		199	68		
			59		
0,154		Mdv	65	0,13	0,84
		Stddev.	5,5		

Fortsättning
Betong nr 7-0.40 3 %

Invägda prov är efter upplösning spädda till 50 ml

Prov, mm "% Cl ⁻ "	Invägt, g	Kalibr. mgCl ⁻ /liter	Avläsn. mg Cl ⁻ /liter	% Cl ⁻	Metod- kvot
4,8-5,7	2,5	205	60		
		201	57		
			54		
0,125		Mdv	57	0,114	0,91
		Stddev.	3		
7,6-8,5	2,5	210	38		
		202	36		
			37		
0,096		Mdv	37	0,074	0,77
		Stddev.	1		
11,5-12,5	2,5	210	11		
		202	6		
			0		
			13		
			0		
			6		
0,040		Mdv	6	0,012	0,3
		Stddev.	5,4		

Kommentar: Kloridhalten har genomgående blivit lägre än den som bestämts med jonselektiv elektrod. Skillnaden har legat nära 0,02 procent. I provet med den lägsta kloridhalten har skillnaden varit större, 0,03 procent.

Spridningen mellan upprepade analysvärden har varit stor. Försök kommer att göras med *polering* av silverelektroderna.

3. S 13-serien

Invägningen för 50 ml lösning var för hela denna serie 2,5 gram.

Prov, mm "% Cl"	Kalibr. mg Cl/liter	Avläsning mg Cl/liter	% Cl	Metod- kvot
0,0-2,3	294	363		
	200	358		
0,64	Mdv	360,5	0,721	1,13
	Stddev.	3,5		
2,3-4,1	212	295		
	200	295		
		297		
0,53	Mdv	296	0,592	1,116
	Stddev.	1		
4,1-6,5	215	214		
	204	213		
		210		
0,39	Mdv	212	0,424	1,087
	Stddev.	2		
6,5-10,0	207	161		
	198	161		
		162		
0,30	Mdv	161,3	0,323	1,077
	Stddev.	0,6		
10,0-13,0	209	110		
	201	108		
		109		
0,215	Mdv	109	0,218	1,014
	Stddev	1		

Fortsättning av
S 13-serien

Invägning för 50 ml lösning var för hela denna serie 2,5 gram betong.

Prov, mm "% Cl ⁻ "	Kalibr. mg Cl/liter	Avläsning mg Cl/liter	% Cl ⁻	Metod- kvot
13,0-17,4	210	80		
	206	76		
0,145	Mdv	78	0,156	1,076
	Stddev.	2,8		
17,4-21,5	214	47		
	203	49		
		47		
0,096	Mdv	48	0,096	1,000
	Stddev.	1		
21,5-25,0	215	31		
	203	33		
		30		
	Mdv	31,3	0,063	1,17
	Stddev.	1,5		
25,0-28,9	205	23		
	202	20		
		22		
0,037	Mdv	21,7	0,043	1,16
	Stddev.	1,5		

Kommentar: Silverelektroden har polerats. I första hand har anoden polerats, eftersom det är denna som avger silver under "titreringen". Därefter har den ena av de två indikator-elektroden visat tendens att mörkna. Den har då polerats.

Dessa poleringar har vid denna serie utförts för varje nytt prov som analyserats.

4. Diskussion av analysresultaten

De fyra proven med 0,3 procent kloridhalt har givit resultat som varierat mellan 0,26 och 0,33 procent klorid. Avvikelsen mellan de olika proven kan vara väsentligt större än standarddeviationen för de skilda avläsningarna. Det är rimligt att *den grova kornstorleken* i ballasten ökat risken för att de invägda proven fått ett cementinnehåll som avvikit från hela betongprovets, och det är i den hårdnade cementpastan och inte i ballasten man riskerar att påträffa klorid.

Provserien som frästs fram ur betong "nr 7-0,40 3 %" har vid titreringen fått lägre kloridvärden än man funnit med jonselektiv elektrod. Skillnaden är 0,01 - 0,03 procent klorid i området 0,01 - 0,25 procent. Av de 7 proven har 4 en anmärkningsvärt stor standarddeviation, och detta kan inte skyllas på ballastens kornstorleksfördelning. I nästkommande serie prövades därför möjligheten att polera de elektroder som uppvisat beläggning.

Den provserie, slutligen, som frästs fram ur betongen S 13 har haft en tillfredsställande låg standarddeviation. Kloridhalten från titreringsanalysen har blivit *högre* än den som erhöles med jonselektiv elektrod, och kvoten var 1,09 med standarddeviationen 0,06. I motsats till föregående serie fanns ingen tendens till konstant *skillnad* mellan det enskilda resultatet från titreringsanalysen och resultatet bestämt med jonselektiv elektrod.

5. Återstående problem

Med polering av den silverelektrod som visat ytbeläggning har sålunda en tillfredsställande reproducerbarhet uppnåtts hos värdena vid själva analysen.

Det som återstår är att kalibreringsvärdena från standardlösningen med 200 mg klorid per liter kan visa stora avvikelser från varandra. Det är därvid den första avläsningen som oftast är avvikande, medan den andra i regel ligger nära börvärdet. I de allra flesta fallen har det första värdet avvikit uppåt, men enstaka avvikelser nedåt har påträffats.

6. Viktigt med konditioneringen

I anvisningen för konditioneringen kan man läsa att man efter ny tillsats av "Combined Acid Buffer" också skall tillföra 0,5 ml kloridstandard (200 mg klorid per liter).

I nedanstående tabell visas 7 på varandra följande titreringar efter en konditionering med enbart syrabuffert. Man konstaterar att den första slutpunkten ligger högre än alla de senare.

I den högra kolumnen har denna första titrering utelämnats. Det innebär att den följande titreringen påbörjas med halter av klorid- och silverjoner som precis motsvarar vad som erhålles efter en konditionering med klorid tillsats. Man finner att medelvärdet blir lägre och standardavvikelsen blir väsentligt mindre än i en serie som inte föregåtts av en kloridtitrering.

Man kan kompensera det lägre medelvärdet genom att man vrider justerskruven på instrumentets högra sida något medurs.

Kalibrering 200 mg Cl per liter		
	7 titreringar	6 titreringar
	205	Uteslutes
	198	198
	196	196
	200	200
	196	196
	195	195
	200	200
Mdv	198,6	197,5
Stddev.	3,5	2,2

7. Analysanvisning

7.1 Arbetsprincip

Analysatorns viktigaste del är elektrodsystemet, som under titreringen hålls nedsänkt i en glasbägare med c:a 10 ml provlösning. Volymen är markerad med ett nivåstreck.

Elektrodsystemet är avbildat på sidan 16 i Instruction Manual. Den högra elektroden är anoden (plus-polen). Den längre silverelektroden placeras som anod, eftersom den gradvis förbrukas under analysen. Man har möjlighet att småningom sänka elektroden, allteftersom den förbrukas.

Den vänstra elektroden är katod (minus-pol). Den förbrukas inte under användning i annan mån än då den behöver poleras.

Bakom de två huvudelektrodena, anoden och katoden, finns en omrörare, och bakom denna de två indikatorelektrodena. De tjänar till att känna av när all klorid är förbrukad. De silverjoner som frigörs från anoden förbrukas då inte längre för att fälla ut kloridjoner, utan silverjonkoncentrationen i provlösningen börjar stiga. Mellan de två indikatorelektrodena passerar under titreringen en svag ström, och denna minskar kraftigt då titreringen är färdig. Elektroniken bryter då arbetsströmmen genom anoden och katoden, och på ett teckenfönster kan man läsa av, hur mycket klorid provet innehållit.

7.2 Förfarande

Man ansluter analysatorn till 230 V nätet och slår till strömmen. Strömställaren finns på baksidan. Elektroniken behöver 5 minuter för uppnå arbetstemperatur.

Kontrollera att de fyra silverelektrodena är fria från beläggningar. Polera dem annars! Första gången en eller flera nya elektroder skall tas i bruk rekommenderas att man genomför tre konditioneringar med enbart avjonat vatten och därefter kontrollerar att elektrodena fortfarande är rena.

Analysen består av *kalibrering* och den *egentliga* analysen.

Vid kalibreringen tillför man "Combined Acid Buffer" till bägarens nivåmärke (c:a 10 ml) och därefter c:a 0,5 ml kloridstandard med 200 mg klorid per liter. Man höjer bägaren och trycker knappen "condition". Rörverket startar och tre C lyser på teckenfönstret.

Under tiden flyter ström genom lösningen, och kloriden fälls ut. Härigenom får lösningen ett begynnelsestillstånd som är likvärdigt med tillståndet efter färdig titrering.

Man tillför nu med pipetten exakt 0,5 ml standardlösning med 200 mg klorid per liter och trycker på knappen "titrate". Efter några sekunder går talet på teckenfönstret till noll och ökar sedan med konstant hastighet. När titreringen är färdig, stannar ett tal på teckenfönster, som skall avläsas.

Titreringen upprepas ytterligare 4 gånger, och man beräknar medelvärde och standarddeviation. En lyckad kalibrering ger ett medelvärde mellan 198,5 och 201,5 mg/liter och en standarddeviation mindre än 3.

Behöver man öka värdet, vrider man justerskruven medurs. Enligt Instruction Manual ökas värdet med 16 mg klorid per liter för ett helt varvs vridning.

När kalibreringen är genomförd med önskat resultat kan den egentliga analysen utföras. I Instruction Manual står att klorid kan analyseras i prov med låg jonstyrka, neutralt pH. Sulfider och andra joner som kan fälla silver än just klorider får inte vara närvarande.

Kalibreringslösningen har pH-värdet 7 och uppfyller således tillfullo dessa fordringar.

Med instruktionsboken fick vi emellertid ett blad med instruktion för analys av klorid i cement. Enligt detta blad skall 10 ml konc, salpetersyra (HNO_3) användas för varje gram cement. 10 ml salpetersyra är 0,24 mol. 1 g cement svarar mot 0,023 ekvivalenter. Detta innebär att i det närmaste 90 procent av salpetersyra återstår efter upplösningen. Så länge denna vätska inte späts ut med vatten är den starkt oxiderande, och man har anledning att befara att en stor del av eventuell klorid oxideras till klor, såsom i kungsvatten.

För analys pipetteras 0,5 ml av salpetersyralösningen. Det är svårt att göra sig trodd om man påstår att denna lösning är neutral!

Vid alla de analyser som beskrivs i kapitlen 1. - 3. har följande förfarande tillämpats:

1. Invägning av 1,5 - 2,5 g av den malda betongen i en 100 ml bägare.
2. C:a 10 ml avjonat vatten tillsätts.

3. En liten volym koncentrerad salpetersyra tillsättes, och innehållet i bägaren omskakas. pH-värdet kontrolleras med Merck Acilit. Finner man att värdet är högre än 1 tillsättes ytterligare en ringa mängd av syran.
4. Blandningen filtreras genom 00R-filter i en analystratt ned i en 50 ml mätkolv. Innehållet på filtret tvättas, och filtratet i mätkolven späds till 50 ml och omskakas väl.

Genom att betongen är finmald kommer den finaste delen av ballastkornen att passera filtret. Innehållet av dessa små korn förefaller inte störa analysen. Med tiden sjunker de emellertid till mätkolvens botten.

5. För analys tas 0,5 ml av lösningen från mätkolven till analysbägaren. Liksom vid kalibreringen skall konditioneringen av ny Combined Acid Buffer alltid göras med 0,5 ml kloridlösning, annars blir den första analysen inte helt pålitlig. Givetvis behöver kloridlösningen som tillsätts före konditioneringen *inte* vara noggrant känd. Ändamålet med tillsatsen är endast att få en definierad slutpunkt på titreringen, en slutpunkt som kan tjäna som begynnelsepunkt för nästa titrering.
6. Det är risk för att förekomsten av fint mineralstoff i analyslösningen kan bidra till att skapa beläggning på silveranoden. Det är därför nödvändigt att följa varje tendens till ökad spridning mellan de enskilda värdena och att om så behövs polera elektroder som fått beläggning.