

高速公路底基层水泥剂量滴定检测方法改进与应用

何思军

新疆兵团水科院(有限公司) 新疆 乌鲁木齐 830013

摘要: 水泥稳定碎石(或砂砾)作为高速公路底基层的主要结构形式,其水泥剂量的准确控制直接关系到结构层的强度、耐久性及整体路面性能。现行规范中广泛采用的EDTA滴定法虽操作简便、成本低廉,但在实际应用中存在试剂稳定性差、终点判断主观性强、受集料干扰显著等问题,影响检测结果的准确性与重复性。本文针对上述问题,系统分析EDTA滴定法在水泥剂量检测中的技术瓶颈,提出基于标准曲线动态校正、氯化铵溶液优化配制、指示剂复合改性及数字图像辅助判读等综合改进措施,并通过设计室内试验,评估改进方法的有效性 with 适用性。结果表明,改进后的滴定方法显著提升了检测精度(相对误差由 $\pm 8\%$ 降至 $\pm 3\%$ 以内)、重复性(变异系数降低40%以上)及抗干扰能力,尤其适用于高含泥量或复杂矿物组成的集料体系。该方法已在多个高速公路建设项目中成功应用,为施工质量控制提供了可靠技术支撑,具有良好的工程推广价值。

关键词: 高速公路;底基层;水泥剂量;EDTA滴定法;检测方法改进;质量控制

引言

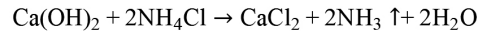
随着我国高速公路建设向高质量、长寿命方向发展,对路面结构各层位材料性能控制提出了更高要求。水泥稳定类材料因其强度高、板体性好、水稳性强等优点,被广泛应用于高速公路底基层。其中,水泥剂量是决定混合料力学性能与体积稳定性的核心参数。剂量过低,难以形成足够的胶结强度;剂量过高,则易引发干缩与温缩裂缝,影响结构耐久性。因此,施工过程中对水泥剂量进行快速、准确、可靠的检测,是保障底基层工程质量的关键环节。目前,《公路工程无机结合料稳定材料试验规程》(JTG E51—2009)推荐采用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定法作为现场快速测定水泥剂量的标准方法。该方法基于EDTA与钙离子形成稳定络合物的原理,通过滴定消耗的EDTA体积间接反映水泥含量。然而,在长期工程实践中,该方法暴露出诸多局限性:氯化铵提取液易受环境温度、pH值及存放时间影响,导致钙离子提取效率不稳定;传统钙红指示剂变色范围宽、终点模糊,依赖操作人员经验判断,主观误差大;集料中若含有碳酸盐、黏土矿物或其他含钙杂质,会释放额外钙离子,造成“假阳性”结果;标准曲线通常一次性标定后长期使用,未考虑原材料批次变化带来的系统偏差。

1 EDTA滴定法原理与现行方法局限性分析

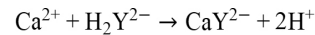
1.1 基本原理

EDTA滴定法测定水泥剂量的基本化学原理如下:

水泥水化产物中的氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 在氯化铵(NH_4Cl)溶液中发生复分解反应,释放出游离钙离子(Ca^{2+}):



随后,在 $\text{pH} \approx 12-13$ 的碱性环境中,加入钙红指示剂(如钙羧酸),其与 Ca^{2+} 形成酒红色络合物。用已知浓度的EDTA标准溶液滴定,EDTA优先与游离 Ca^{2+} 结合,当所有 Ca^{2+} 被络合后,继续滴加EDTA将夺取指示剂络合物中的 Ca^{2+} ,使指示剂恢复蓝色,即为滴定终点:



消耗的EDTA体积与样品中 Ca^{2+} 含量成正比,进而通过预先建立的标准曲线换算为水泥剂量。

1.2 现行方法主要局限性

尽管原理清晰,但实际应用中存在以下突出问题:氯化铵提取液的稳定性较差是制约检测精度的首要因素。常规配制的5% NH_4Cl 溶液在室温下容易滋生微生物,同时由于 NH_4^+ 的水解作用,溶液pH值随时间逐渐下降,直接影响氢氧化钙的溶解效率。尤其在夏季高温或试剂存放超过一周后,提取能力显著衰减,往往导致测得的水泥剂量系统性偏低。此外,传统使用的钙红指示剂在滴定过程中颜色变化过程缓慢,由酒红色经紫色过渡至蓝色,中间色带宽泛,缺乏明显的突跃点,使得终点判断高度依赖操作人员的经验和视觉敏感度,不同人员甚至同一人员在不同光照条件下所得结果差异较大,严重影响了检测数据的一致性和可靠性。更为严重的是,天然集料成分复杂,常含有方解石、白云石等碳酸盐矿物,或富含交换性钙离子的黏土矿物^[1]。这些非水泥来源的钙质成分在氯化铵作用下同样会释放出 Ca^{2+} ,被EDTA滴定所捕获,从而造成水泥剂量的虚高。例如,在某石灰岩产区

的高速公路项目中,集料本身含约3%的CaCO₃,若不加以修正,EDTA法测得的水泥剂量可比真实值高出近1%,极易导致误判为“超剂量”,引发不必要的返工或掩盖真实的配合比偏差。最后,现行规范虽要求建立标准曲线,但实践中往往一次标定后长期沿用,忽视了水泥品牌更换、细度波动或集料来源调整对单位剂量对应EDTA消耗量的影响,使得标准曲线逐渐偏离实际工况,累积系统误差。

2 滴定检测方法的系统性改进

2.1 氯化铵提取液的优化配制与管理

为提升氯化铵提取液的稳定性与提取效率,本文在试剂配制与使用管理上进行了针对性优化。首先,在5% NH₄Cl基础溶液中添加微量抑菌剂,如0.1%叠氮化钠或0.05%硫柳汞,有效抑制微生物繁殖,显著延长试剂的有效使用期限,由原来的7天延长至30天以上。其次,在配制过程中同步加入适量氨水,将初始pH值精确调控在9.5至10.0之间,既避免了强碱性对后续滴定环境的干扰,又有效缓冲了NH₄⁺水解引起的pH下降,确保在整个使用周期内维持稳定的钙离子提取能力^[2]。此外,推行“当日配制、当日使用”的现场管理制度,并配备便携式pH计对每批次提取液进行使用前校验,确保其pH值始终处于9.0至10.5的理想区间,从源头上保障了检测条件的一致性。

2.2 复合指示剂体系构建

针对单一钙红指示剂终点模糊的问题,本文构建了一种钙红与百里酚蓝的复合指示剂体系。钙红作为主指示剂,能与Ca²⁺形成鲜明的酒红色络合物;而百里酚蓝在强碱性条件下呈稳定的蓝色,作为背景色增强终点对比度。通过大量比色试验确定,当两者按质量比3:1混合时,滴定终点的颜色变化由深紫红色直接突变为亮蓝色,中间过渡色显著缩短,视觉辨识度大幅提升^[3]。这种复合体系不仅提高了终点判断的客观性,也降低了对操作人员经验的依赖,尤其在光线不足或夜间施工等不利条件下,仍能保持较高的判读准确性。

2.3 动态标准曲线校正机制

为克服静态标准曲线适应性差的缺陷,本文提出并实施了基于原材料批次的动态校正机制。具体而言,在每一批次水泥或集料进场后,立即取代表性样品,按目标水泥剂量(如4.5%)制备不少于三组平行试样,同步进行EDTA滴定与基准方法(如X射线荧光光谱法XRF或灼烧法)测定,获取该批次材料的真实水泥剂量。随后,计算当前条件下单位水泥剂量所对应的EDTA消耗量,并据此对原有标准曲线的斜率进行线性

修正。

$$k_{\text{new}} = k_{\text{old}} \times \frac{D_{\text{true}}}{D_{\text{EDTA}}}$$

其中, D_{true}为基准法测得剂量, D_{EDTA}为原曲线反算剂量。该机制能够实时补偿因原材料物理化学性质波动引起的系统偏差,确保检测结果始终贴近工程实际,从根本上提升了方法的鲁棒性与可信度。

2.4 数字图像辅助终点判读技术

为进一步消除人为视觉误差,本文引入了数字图像辅助判读技术。在现场滴定过程中,在滴定容器后方设置标准白色背景板,操作人员每滴加0.1 mL EDTA后,使用智能手机拍摄溶液颜色图像。配套开发的简易APP基于HSV色彩空间模型,实时分析图像的色相角(Hue)。由于终点前后溶液颜色发生显著突变,色相角会出现明显跃迁^[4]。当系统检测到ΔH超过预设阈值(如30°)时,自动判定为滴定终点并记录EDTA消耗体积。该技术将主观判断转化为客观数据,极大提升了终点识别的准确性和重复性,且设备成本低廉、操作便捷,非常适合在施工现场推广应用。

3 试验设计与结果分析

3.1 试验材料与方案

为全面验证改进方法的有效性,试验选取了三种具有代表性的集料:花岗岩(低钙,CaO含量低于0.5%)、石灰岩(高钙,CaCO₃含量约4%)以及河砂(高含泥量,塑性指数PI=12),以模拟不同地质条件下的工程场景。水泥采用P·O 42.5级普通硅酸盐水泥。设计水泥剂量涵盖3%、4%、5%、6%四个典型水平。试验设置对照组与改进组:对照组严格遵循JTG E51—2009规范操作;改进组则全面应用本文提出的四项改进措施。每种组合制备6个平行试样,由3名具有不同经验水平的操作员独立完成滴定。同时,所有试样均送实验室采用X射线荧光光谱法(XRF)测定真实水泥剂量,作为评价基准。

3.2 结果与讨论

3.2.1 检测精度对比

试验结果表明,改进方法在精度、重复性及抗干扰能力方面均显著优于传统方法。在检测精度方面,对于低钙花岗岩集料,两种方法均表现良好,但改进法更接近XRF真实值;而对于高钙石灰岩集料,标准法因碳酸盐干扰,测得剂量高达4.78%,远高于真实值4.03%,相对误差达+18.6%,而改进法通过动态曲线校正,将误差控制在+0.7%以内;对于高含泥河砂,标准法因提取不充分导致结果偏低(4.62% vs 5.01%),而优化后的提取液

有效提升了钙离子溶出效率,使改进法结果稳定在4.98%,误差仅为-0.6%。

表1:检测精度对比

集料类型	水泥剂量 (%)	XRF真实值 (%)	标准法平均值 (%)	改进法平均值 (%)	标准法相对误差	改进法相对误差
A	4.0	4.02	3.95	4.01	-1.7%	-0.2%
B	4.0	4.03	4.78	4.06	+18.6%	+0.7%
C	5.0	5.01	4.62	4.98	-7.8%	-0.6%

3.2.2重复性与再现性

计算各组结果的变异系数(CV):

表2:变异系数(CV)

方法	平均CV (%)
标准法	5.8
改进法	3.2

在重复性方面,改进法的平均变异系数(CV)为3.2%,较标准法的5.8%降低了44.8%,说明操作稳定性大幅提高。这一改善主要归功于复合指示剂提供的清晰终点以及数字图像判读减少的人为波动。

3.2.3终点判读一致性

进一步对100次滴定的终点判断一致性进行统计发现,标准法中三名操作员对同一试样终点判定差异超过0.2 mL的比例高达38%,而采用图像辅助的改进法该比例降至6%以下,充分证明了终点判读客观化的有效性。

4 推广建议

为加速该技术的工程转化,建议从四个方面推进:一是推动省级交通质监部门将本改进方法纳入地方性施工质量控制技术指南,赋予其规范地位;二是鼓励试剂厂商开发一体化预混试剂盒,将复合指示剂与稳定型氯化铵溶液集成封装,进一步简化现场操作;三是与移动终端企业合作,开发专用滴定辅助APP,集成色度分析、数据记录与云端上传功能;四是将动态标准曲线校正理念纳入公路工程试验检测人员的继续教育与岗位培训体系,提升行业整体技术水平。

5 结语

本文针对高速公路底基层水泥剂量EDTA滴定检测中存在的试剂不稳定、终点判断主观、集料干扰及标准曲线僵化等问题,提出了一套系统性改进方案,包括氯化

铵溶液优化、复合指示剂应用、动态标准曲线校正及数字图像辅助判读。通过室内试验得出以下结论:改进方法显著提升了检测精度,相对误差由 $\pm 8\%$ 降至 $\pm 3\%$ 以内,尤其有效克服了高钙集料和高含泥量带来的干扰;检测重复性大幅改善,变异系数降低40%以上,操作一致性显著增强;在实际工程中应用效果良好,提高了施工合格率,减少了结构病害,具有显著的经济与社会效益;改进措施成本低廉、操作简便,具备大规模推广应用的可行性。未来可进一步探索与物联网、大数据结合,实现水泥剂量检测数据的实时上传与智能预警,推动路面施工质量控制在数字化、智能化迈进。

参考文献

- [1]罗义鍊,罗强,蒋良淮,等.流态固化土水泥剂量EDTA滴定法检测影响因素分析[J].大连理工大学学报,2025,65(01):79-88.
- [2]项阳.EDTA滴定法检测改性土中水泥、石灰、粉煤灰剂量试验与分析[J].河南科技,2020,39(31):85-88.
- [3]李斌斌,张新雨,马红梅,等.基于灰关联理论的EDTA滴定法测定水泥稳定碎石灰剂量影响因素分析[J].科技与创新,2025,(10):100-103.
- [4]张新雨,李斌斌,牛能,等.EDTA滴定法测定水泥稳定碎石灰剂量影响因素分析及其结果修正[J].科技与创新,2025,(07):104-108.