

# ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΤΑΧ. ΤΕΛΟΣ ΚΑΤΑΒΛΗΘΗΚΕ  
ΗΠΕΙΡΟΥ 27 - ΑΘΗΝΑ 104 33

ΔΙΜΗΝΙΑΙΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΚΔΟΣΗ

ΤΕΥΧΟΣ 61, ΙΟΥΝΗΣ 1986



# ΤΑΧΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΘΕΙΚΩΝ ΣΤΑ ΑΔΡΑΝΗ ΥΛΙΚΑ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΣΤΑ ΕΔΑΦΗ

Κ. Ι. Σαχπάζη\*  
Θ. Μ. Μιμίδη\*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των θεικών στα αδρανή υλικά σκυροδέματος και στα εδάφη θεμελίωσης τεχνικών έργων είναι απαραίτητος, και εκτελείται συνήθως με γνωστές χημικές μεθόδους.

Τέτοιοι μέθοδοι παρουσιάζονται μετά από μια ανασκόπηση διαφόρων διεθνών προδιαγραφών σχετικών με τη χημική ανάλυση των αδρανών υλικών και των εδαφών. Επειδή η προετοιμασία των δειγμάτων καθώς και η δοκιμή, σύμφωνα με τις πρότυπες αυτές χημικές μεθόδους, είναι αρκετά χρονοβόρες, προτείνεται μια πολύ ταχύτερη και εξίσου ακριβής μέθοδος για τον προσδιορισμό των διαλυτών στο νερό θεικών η οποία βασίζεται στη φασματοφωτομετρία.

## 1. ΓΕΝΙΚΑ

Η παρουσία θεικών στα αδρανή υλικά για παρασκευή τσιμεντενέσεων, αμμοκονιαμάτων και σκυροδέματος είναι καταστροφική, όταν μάλιστα ξεπερνά κάποιο μέγιστο όριο συγκέντρωσης στη μάζα των αδρανών. Επίσης σε εδάφη θεμελίωσης, η ύπαρξη θεικών μπορεί να οδηγήσει στη σταδιακή καταστροφή των τσιμεντούχων πεδίων, πεδילוδοκών κλπ., και γενικότερα της υποδομής μετά της οποίας έρχονται σε άμεση και μακροπρόθεσμη επαφή.

Τα διαλυτά θειικά βρίσκονται είτε μέσα στους πόρους των αδρανών υλικών είτε προσκολλημένα στις επιφάνειες αυτών ή και των εδαφών. Αυτά υπάρχουν είτε σε κατάσταση στερεάς ουσίας είτε σε κατάσταση διαλύματος, σε αντίθεση με τα θειώδη τα οποία βρίσκονται συνήθως σαν στερεό τμήμα των υλικών (E.M. Thessing 1978).

Τα θειικά των αδρανών υλικών προξενούν εσωτερικές χημικές αντιδράσεις με το τσιμέντο στα σκυροδέματα κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης και της ωρίμανσής τους. Οι αντιδράσεις αυτές επιφέρουν διόγκωση του σκυροδέματος με αποτέλεσμα τη δημιουργία μικρορωγμών και συνεπώς τη μείωση της αντοχής και ανθεκτικότητάς του.

E.M. Πολυτεχνείο.

Διάφοροι διεθνείς ερευνητικοί φορείς, έχουν καθορίσει όρια ή μέγιστες επιτρεπτές τιμές συγκέντρωσης των θεικών τόσο για τα χρησιμοποιούμενα αδρανή υλικά, όσο και για τα εδάφη θεμελίωσης.

Για παράδειγμα, το Ίδρυμα Κτηριακών Ερευνών στην Αγγλία (B.R.S. Digest 90, 1975) απαιτεί μια εκατοστιαία συγκέντρωση θεικών (εκφραζόμενη σε %  $SO_3$ ) για τα εδάφη θεμελίωσης ποτέ μεγαλύτερη του 0,5% όταν, για κατασκευαστικούς σκοπούς, πρόκειται να χρησιμοποιηθεί τσιμέντο τύπου I-Πόρτλαντ, και 2% για τσιμέντο τύπου IV-Πόρτλαντ ανθεκτικού στα θειικά. Η ελληνική ομάδα εργασίας του Υ.Δ.Ε. επίσης σε προτάσεις της για τα τεχνικά κριτήρια στη μελέτη και κατασκευή ακάμπτων οδοστρωμάτων από σκυρόδεμα (Ευμολπίδης, Κόλιας, Μαρσέλος, Γιώτης, 1985) εισηγείται μία μέγιστη τιμή συγκέντρωσης θεικών (σε  $SO_3$ ) στα χρησιμοποιούμενα αδρανή υλικά ίση με 1%.

Επομένως παίζει σημαντικό ρόλο ο ποσοτικός προσδιορισμός των θεικών τόσο στα αδρανή υλικά όσο και στα εδάφη θεμελίωσης. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται συνήθως με τις γνωστές χημικές αναλύσεις.

## 2. ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΠΡΟΤΥΠΑ ΧΗΜΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΘΕΙΚΩΝ

Διάφοροι διεθνείς οργανισμοί τυποποίησης και προδιαγραφών καλύπτουν χημικές μεθόδους για τον ποσοτικό προσδιορισμό των θεικών και παρουσιάζονται πιο κάτω.

B.S. 3681, B.S. 1377, DIN 4226, προσδιορισμός των θεικών με τη μέθοδο που προτείνεται από το Υπουργείο Δημοσίων Έργων «Κανονισμός τσιμεντών» κ.α.

Σε όλα τα πιο πάνω πρότυπα τα βασικά στάδια της εργαστηριακής διαδικασίας για τον προσδιορισμό των θεικών, κυρίως είναι:

1. Κονιορτοποίηση του δοκιμίου των αδρανών υλικών ή εδαφών.
2. Διαλυτοποίηση των ευδιάλυτων θεικών με νερό ή επεξεργασία του δοκιμίου με οξύ (συνήθως HCl).
3. Διήθηση των αδιάλυτων συστατικών.

4. Καταβύθιση των θειικών με διάλυμα χλωριούχου βαρίου.

5. Διήθηση του ιζήματος του θειικού βαρίου.

6. Πύρωση του ιζήματος σε χωνευτήριο πλατίνας.

Η διάρκεια αυτής της ποσοτικής χημικής ανάλυσης των θειικών δεν είναι ποτέ μικρότερη των δύο ημερών. Η μεγαλύτερη απώλεια χρόνου της ανάλυσης γίνεται κατά την καταβύθιση του θειικού βαρίου και της διήθησής του.

Σε περιπτώσεις όπου σε ένα εργαστηριακό ίδρυμα γίνεται κάποιος ποιοτικός έλεγχος ενός υλικού, του οποίου ο σκοπός είναι η προετοιμασία ενός πιστοποιητικού της ποιότητας του υλικού αυτού, η καθυστέρηση των δύο ημερών δεν θα ήταν τόσο σπουδαία. Σε περιπτώσεις όμως, όπου σε διάφορα τεχνικά έργα κατά την πρόοδο και εξέλιξη τους απαιτείται κάποιος συχνός και ταχύς ποιοτικός έλεγχος ως προς τη συγκέντρωση θειικών των αδρανών υλικών ή των εδαφών θεμελίωσης, ή μεταφορά των δοκιμών στο εργαστήριο καθώς και η καθυστέρηση των δύο ημερών δημιουργεί ίσως κάποιο πρόβλημα. Τέτοιου είδους προβλήματα μπορούν να ξεπεραστούν με φασματοφωτομετρικές μεθόδους όπως δείχνεται πιο κάτω.

### 3. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

#### 3.1. Θεωρητικές αρχές

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 30 ετών η πρακτική της αναλυτικής χημείας έχει αλλάξει ουσιαστικά με την εισαγωγή νέων μεθόδων. Μια σημαντική πρόοδος έχει επιτευχθεί στην τεχνική της φασματοφωτομετρίας η οποία μετρά την απορρόφηση μιας ακτινοβολίας σε ένα συνεχές εύρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Πληροφόρηση σχετιζόμενη με τη συγκέντρωση και σύνθεση ενός δείγματος μπορεί να γίνει με τη μελέτη της απορρόφησης σε διάφορα μήκη κύματος.

Η πρακτική της φασματοφωτομετρίας, σε απλούστευσή της, βασίζεται στη σύγκριση της απορρόφησης του φωτός από ένα διάλυμα κάποιου δείγματος σε ένα γνωστό μήκος κύματος με αυτή του καθαρού διαλύτη σαν αναφορά. Ο νόμος των Beer-Lambert αναφέρει ότι για κάποιο δεδομένο διάλυμα ουσίας η απορρόφηση του μονοχρωματικού φωτός είναι ευθέως ανάλογη προς τη συγκέντρωση της ουσίας. Η εξίσωση που εκφράζει την πιο πάνω σχέση είναι:

$$D = \epsilon \cdot C \cdot d$$

η οποία αποτελεί την αρχή της φασματοφωτομετρίας.

όπου:

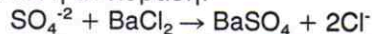
D = Το μέτρο της απορρόφησης του φωτός για ένα ορισμένο μήκος κύματος ή η οπτική πυκνότητα.

C = Η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα.

d = Το πάχος της στοιβάδας του διαλύματος.

e = Σταθερά της ουσίας για ορισμένο μήκος κύματος, ή μοριακός συντελεστής απόσβεσης.

Η συγκέντρωση των θειικών ιόντων στο διάλυμα μπορεί να προσδιοριστεί με μετρήσεις της θολερότητας με ένα φασματοφωτόμετρο αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση:



Για να μη δημιουργηθεί κάποιο ίζημα αλλά ένα κολλοειδές διάλυμα του θειικού βαρίου απαιτείται έντονη ανάδευση κατά την παραπάνω χημική αντίδραση.

#### 3.2. Τρόπος Εργασίας

Τα δοκίμια των υπό εξέταση αδρανών υλικών ή εδαφών, κονιορτοποιούνται και ξηραίνονται στους  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ . Ζυγίζονται 5 gr της ξηρής σκόνης σε κωνική φιάλη και προσθέτονται 100 ml απεσταγμένου αποϊονισμένου νερού. Το μείγμα θερμαίνεται μέχρι βρασμού και βράζεται για μια ώρα, και λαμβάνεται φροντίδα ώστε ο όγκος διαλύματος να διατηρείται περίπου στα 100 ml, με την προσθήκη νερού, όταν απαιτείται. Κατόπιν διηθείται και ο ηθμός εκπλύνεται με ζεστό νερό. Το διήθημα αραιώνεται στα 1000 ml και λαμβάνονται 25 ml από αυτό. Τα 25 ml διηθήματος μεταφέρονται σε κωνική φιάλη και αραιώνονται με νερό στα 43 ml. Κατόπιν προστίθενται 10 ml διαλύματος χλωριούχου νατρίου και 5 ml διαλύματος γλυκερόλης (1+1). Με σύγχρονη ισχυρή ανακίνηση προσθέτονται 7 ml διαλύματος χλωριούχου βαρίου (100 gr  $\text{BaCl}_2$  στο λίτρο διαλύματος). Μετά από 5 λεπτά ισχυρής ανακίνησης μετράται η απορρόφηση σε μήκος κύματος 450 nm. Η συγκέντρωση των θειικών προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά χρησιμοποιώντας μια καμπύλη βαθμονόμησης (calibration curve) η οποία καλύπτει το εύρος της αναμενόμενης συγκέντρωσης.

Ένα παράδειγμα της καμπύλης βαθμονόμησης παρουσιάζεται στο Σχ. 1.

Πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι εάν, λόγω της μεγάλης πιθανής συγκέντρωσης των θειικών, ξεπεραστεί η κλίμακα μέτρησης του οργάνου, δηλαδή το 100% της απορρόφησης, τότε το προς μέτρηση διάλυμα πρέπει να αραιωθεί περισσότερο, λαμβανοντας διήθημα λιγότερο των 25 ml όπως αρχικά προτείνεται.

#### 3.3. Αποτελέσματα των δοκιμών

Στον πίνακα 1 παρουσιάζεται μια σύγκριση μεταξύ της κλασικής χημικής ποσοτικής μεθόδου και της θολερομετρικής (φασματοφωτομετρικής). Εκτελέστηκαν αναλύσεις επί εννέα διαφορετικών υλικών -πέντε σε δοκίμια αδρανών υλικών και τέσσερις σε δοκίμια εδαφών - τόσο με τη χημική μέθοδο όσο και με τη φασματοφωτομετρική. Όπως φαίνεται στον Πίν. 1 ο υψηλός βαθμός

συσχετισμού και συμφωνίας των δύο μεθόδων είναι προφανής.

**Πίνακας 1**  
Σύγκριση των αποτελεσμάτων των δοκιμών

Δοκίμιο	Συγκέντρωση των διαλυτών θεικών (εκφρασμένων σε % $SO_3$ ) όπως προσδιορίστηκαν με τη:	
	Θολερομετρική μέθοδο Φασματοφωτομετρία	Χημική μέθοδο
A.Y. 1	0,11	0,11
A.Y. 2	0,48	0,46
A.Y. 3	0,31	0,34
A.Y. 4	0,22	0,20
A.Y. 5	0,40	0,45
E.Θ. 6	0,39	0,41
E.Θ. 7	0,68	0,72
E.Θ. 8	2,04	2,17
E.Θ. 9	1,95	1,72

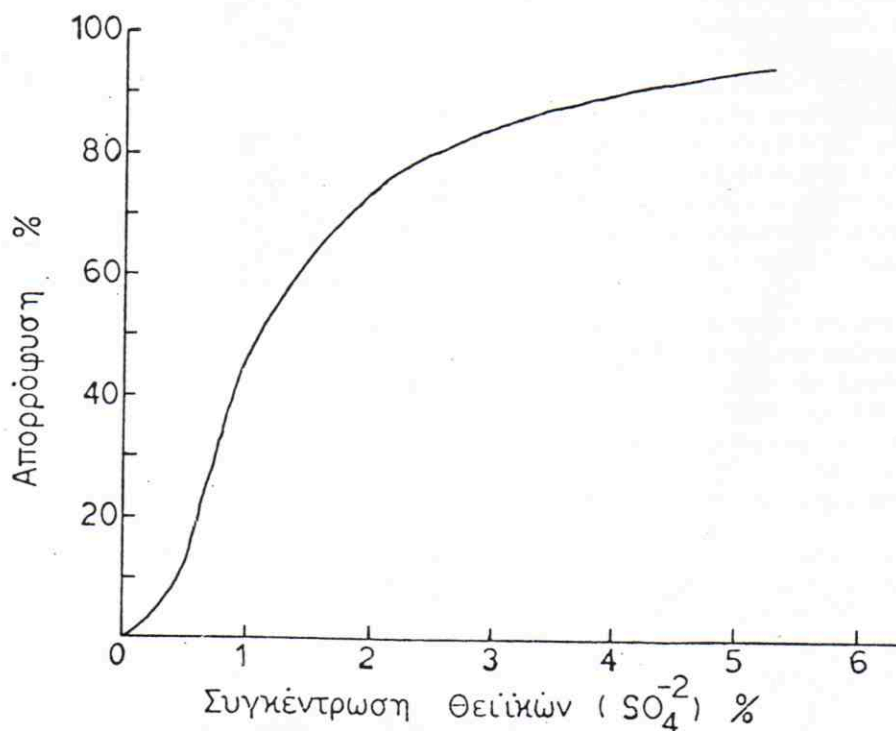
Επίσης η ακρίβεια και επαναληπτικότητα της θολερομετρικής μεθόδου, για τον προσδιορισμό

των διαλυτών θεικών καθορίστηκε στη βάση της ανάλυσης τριών διαφορετικών δοκιμών: ένα με χαμηλή, ένα με ενδιάμεση και ένα με υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά. Δεκαπέντε αναλύσεις στο κάθε δοκίμιο εκτελέστηκαν και τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίν. 2.

**Πίνακας 2**  
Η ακρίβεια της θολερομετρικής μεθόδου

Δοκίμιο	Χαμηλής συγκέντρωσης σε θειικά	Ενδιάμεσης συγκέντρωσης σε θειικά	Υψηλής συγκέντρωσης σε θειικά
Μέση τιμή της περιεκτικότητας των διαλυτών στο νερό θεικών (%)	0,12	0,34	2,13
Τυπική Απόκλιση	0,013	0,03	0,34
Συντελεστής Μεταβλητότητας (%)	10,8	8,8	16,0

Σχ. 1. Καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό των θειικών στα αδρανή υλικά και στα εδάφη θεμελίωσης.



#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η θολερομετρική μέθοδος για τον προσδιορισμό των θεικών στα αδρανή υλικά και στα εδάφη θεμελίωσης είναι μία ταχεία, ακριβής και εύκολη στην εφαρμογή της μέθοδος που απαιτεί μόνο τη χρήση ενός φασματοφωτομέτρου και συσκευή ανακίνησης. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό των διαλυτών στο νερό ή και στα οξέα θεικών. Η ακρίβειά της, όπως προκύπτει από σύγκρισή της με την κλασική χημική μέθοδο προσδιορισμού, είναι υψηλή. Είναι κατάλληλη κυρίως για χρήση σε εργαστήρια υπαίθρου κατά τον ποιοτικό έλεγχο.

Τέλος η εκτέλεση της δοκιμής με τη μέθοδο αυτή απαιτεί ελάχιστο χρόνο, λιγότερο της μιας ημέρας.

#### 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- British Standard 1377: April 1975. «Methods of test for soils for civil engineering purposes». B.S.I. London.
- British Standard 3681: Part 2: 1973 (1983). «Methods for the sampling and testing of lightweight aggregates for concrete», B.S.I. London.
- B.R.S. Digest 90, 1975. «Concrete in sulphate bearing soils and ground waters» Building Research Establishment, Garston, Watford, H.M.S.O.
- DIN 4226. «Sand and gravel for concrete. Sand and gravel with compact structure definitions, specifications, requirements and control».
- Ευμολπίδης Β., Κόλιας Σ., Μαρσέλλος Ν., Γιώτης Α., 1985. «Τεχνικά κριτήρια για τη μελέτη και κατασκευή οδοστρωμάτων από σκυρόδεμα για τον αυτοκινητόδρομο (TEM)». Δελτίον Κ.Ε.Δ.Ε. Τεύχη 1-2 Ιανουάριος-Ιούνιος 1985.
- Theissing E.M., 1978: RILEM «International Symposium on Aggregates and Fillers». Budapest, Proceedings, Part II, pp. 193-197.
- Υπουργείο Δημοσίων Έργων. 1980. «Κανονισμός τιμών για έργα από σκυρόδεμα». Έκδοση Κέντρου Ερευνών Δημοσίων Έργων, Δ/ση: Τεχνικών Υλικών.

### QUICK SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF SULPHATES IN CONCRETE AGGREGATES AND SOILS

K. I. Sachpazi\*  
Th. I. Mimidi\*

#### SUMMARY

The determination of the water soluble sulphates concentration in concrete aggregates as well as in foundation soils is very necessary, and usually carried out according to standardized chemical methods.

A review of such international standardized methods of chemical analysis of mineral concrete aggregates and soils is presented. Since sample preparation and testing in standardized methods, based on gravimetric quantitative analysis, is very time consuming, a faster and accurate spectrophotometric method of testing for water soluble sulphates is suggested.