

波特兰水泥及油田用水泥 外加剂的分析化学

B. E. Simpson
Dowell Schlumberger

杨秋水 译

摘 要

要成功地进行固井, 需要严格控制水泥浆和硬化水泥的性质, 其先决条件是要有测定水泥、外加剂、在井场的掺加物、水泥浆和硬化水泥等物质的一些准确可靠和快速的分析方法。本文综述了分析水泥及油田固井系统所需的化学法、光谱法、显微镜法及热分析法。

引 言

分析化学是能定性及定量地确定物质化学组成的学科。简言之, 分析化学工作者能回答“是什么”和“有多少”两个关键问题^[1]。本文的重点限于水泥以及油田用外加剂化学组成的测定, 将不涉及或很少涉及到其物理性质(如表面积、粒度分布、水泥浆流变性等)的测定。

背 景

波特兰水泥发明于1800年初, 由于它与英国海岸外围的波特兰岛上的石头相似而得名^[2]。它一般是由碳酸钙和硅酸铝在一定条件下混合焙烧而成。

无水水泥的主要组成是硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)、铝酸三钙(C_3A)及铝铁酸四钙(C_4AF)。括号内符号是水泥化学成分的标准缩写, 其中 $C = CaO$, $S = SiO_2$, $F = Fe_2O_3$, $A = Al_2O_3$ 。与水混合后各相反应生成一系列复杂的硅酸钙水合物。根据对水泥浆和硬化水泥性质的要求, 可在水和水泥混合时加入各种物质, 以控制水化速度、粘度和水泥的最终凝固强度。由于在油田上应用时要求比较严格, 美国石油学会曾制订了油田所用水泥性能及化学组成的标准^[3]。其化学组成的指标见表1。

水泥和外加剂的化学作用是相当复杂的, 本文不可能作深入讨论。如需进一步了解, 可阅读Nelson最近的文章^[4]。该文很好地综述了硅铝酸钙化学及其在油田上的应用。

分析工作者的任务是鉴别各相中的物质并加以定量。从水泥发明以来, 出现了许多方

法, 至今仍在发展之中。首先综述分析水泥的方法, 其次再涉及油田常用水泥外加剂的分析。而不同类型的外加剂将选用不同的方法。

波特兰水泥的化学分析

水泥的化学分析大多围绕直接或间接地测定上述未水化的相。一般来说, 分析技术有下列四类: 化学法、光谱法、显微镜法及热分析法, 第五类涉及的技术众多可以叫做其它方法。

化 学 法

化学法一般指滴定法、重量法、萃取等“湿”的化学技术。虽然这些方法已通用多年并列入ASTM^[5]或其它标准中^[6], 但正逐渐被更先进的仪器分析技术所取代。在水泥分析中比较感兴趣的有两种化学方法(选择性萃取及络合法)。

选择性萃取

选择性萃取是利用其溶解度或与某物质的亲和性把它从混合物中分出。Babachev和 Petrova^[7]用硼酸和蔗糖溶液从水泥中抽出熟料, 然后再用络合法测定其组分; Nakamura^[8]等报导用冠醚衍生物从水泥的盐酸溶液中抽出碱金属离子; Tang和 Gartner^[9]研究用水杨酸和甲醇从水泥中萃取硅硫酸钙和硫酸钙的效率; Fujii^[10]用磷甲酚和氯化钙的甲醇溶液萃取水泥中的CaO。所有这些方法比老方法有所改进。

络合法

络合是一种以多价金属离子与某些有机分子间定量地结合为基础的分析方法。络合反应包括将溶剂化的金属离子周围的1个或几个溶剂分子用有机分子取代^[11]。典型的络合剂是氨基酸、乙二胺四醋酸(EDTA)、乙二醇双(2-氨基乙基乙醚)、四醋酸(EGTA)、1,2-二氨基环己烷四醋酸(DCTA)、和氮川三醋酸(NTA)。络合法最常见的例子为大多数大学定量分析教科书中所写的用EDTA滴定法定钙^[12]。

有几位作者对标准的EDTA滴定水泥中溶入的多价金属离子的方法进行了改进^[13-18]。Armannsson和Magnusson建议用锌—EGTA络合物定钙^[19]。Nestoridis报导一种很有趣的当有钛存在时用EDTA定铝的改进方法。该法用乌洛托品调节pH用氟离子释出等量的与Al和Ti结合的EDTA^[20]。反滴定这些EDTA并减去Ti的量(分光光度法测定)即可得Al量。Watanabe和Kawagaki^[21]用8-硫赶喹啉荧光光谱法测定水泥中的锌。Blaz^[22]用石墨离子选择电极确定EDTA、EGTA、DCTA滴定Ca的终点。

其它化学方法

Berman^[23]改进了测定硬化水泥中氯含量的方法。Chang和Chen^[24]用蔗糖作为分散剂, 氯酸钾为氧化剂定水泥中的铁, Lin^[25]发展了燃烧/碘量法定硫。

光 谱 法

光谱法是用电磁辐射作用于物质以测定组成的方法。用于水泥的一般有X-射线衍射(XRD), X-射线荧光(XRF), 原子发射光谱(AES)和紫外可见光谱(UV-VIS)。近年来还有用红外(IR)和核磁共振(NMR)波谱进行分析的, 下面将作简单介绍。

X-射线衍射

X-射线衍射早已是评价水泥及其水化物的主要方法^[2,26-27]。油田上最常用的是粉末衍射,即用一定波长的X-射线照射研得很细的样品。由于不同化合物的结晶结构不同,它们各在特定的角度上发生衍射,按照一定的程序与标样进行对照,可对其化学组成进行定性。

如采用合适的标样和方法,可以用XRD进行相的定量分析。Aldridge^[28]在1982年发表了一篇很好的论文,文中对水泥定量分析的几种方法(包括XRD)进行了深入的比较。他引用了1958年以来的大量文献,对一种试验方法(extensive split-sample testing program)进行了评价,认为XRD在那时并不能作为对水泥的相进行定量分析的常规方法。虽然有个别实验室得到很好的结果,但大多数并不能用XRD得到定量的准确数据。Aldridge认为首先的限制因素是标准的不一致。Odler^[29]等的工作也得出与Aldridge相同的结论。我们实验室的情况^[31-33]也与Aldridge相同,用XRD来准确地定量分析水泥中的相是可能的,但对于没有经验的人是很难做到的。Howard^[34]最近建议用氧化锆为内标来解决标准化问题。

X-射线荧光

用X-射线荧光技术可以进行元素分析,借助Bogue发展的方法^[35]可以计算出水泥中主要的相。当用高能量的电子或X-射线进行激发后,原子在回到基态时会产生表征其原子序数的次级X-射线光谱。用波长色散或能量色散分光光度计(WDS或EDS)可进行物质的元素分析。

多年来WDS技术广泛用于水泥生产的控制分析^[36]。EDS由于其缺乏可靠的校核,因之有人怀疑其是否适用于水泥的元素定量分析^[28]。最近Wheeler^[37]认为可以采用这种快速和容易掌握的方法,我们的实验室也做了同样的工作^[38]。表2列出了用XRF/EDS技术分析美国国家标准局(NBS)的水泥样品的十次重复数据。将水泥粉在25,600磅/英寸²下压成直径1.22英寸(31毫米)的试片。十个重复试片都是单独压制的,以考察样品制备的影响。请注意,大多数成分的分析误差只在1.0%以下,这是在一般允许范围以内的。相对标准偏差(RSD)小说明此法重复性好。表3列出了用此法分析NBS标样的“最差的”单点分析数据,即使在这种极端的情况下,大多数成分的分析相对误差也仅在2%左右。

原子激发光谱

和XRF一样,原子激发技术(AES)也用于元素分析,再用Bogue法间接计算出相组成。最常用的AES技术是原子吸收(AA)。在此法中,所分析物质的水溶液吸入火焰进行原子化。当适用于某一元素的空心阴极灯发出的光穿过火焰时,该元素的原子吸收光的程度与其浓度成比例。不少作者^[39-44]对该法进行了改进,说明此领域引起广泛的兴趣。

其它的AES技术还有电感耦合等离子(ICP)和直流电等离子(DCP)。这两种方法都是基于高温氩等离子体提供激发能量的光发射技术。一旦激发,吸入溶液中的原子即发出特征光谱,就可记录下来并分析其含量。其差别只是在如何得到高温等离子体:ICP是用射频,DCP是用直流电弧。AA的优点是可以同时测多种元素,灵敏度较高,干扰也少,缺点是价格较贵。很奇怪的是很少报导用ICP/DCP分析水泥。DCP法在我们实验室过去用得很好,最近已被前述的更快更省人力的XRF法所代替。

紫外可见光谱

一般说来,紫外可见光谱法是测定紫外可见光(UV-VIS)被水溶液中一种或几种物质吸收的程度。在一定范围内,其被吸收的程度与其浓度成正比。Beer^[45]首先提出这个概念,

这几乎成为所有吸收光谱法的基线。由于对UV-VIS的吸收是由电子而不是分子结构引起的,所以不同的物质常得到同样的吸收。尽管UV-VIS光谱可以对不同分子结构的物质进行定性的判断,但对于溶液中已知的离子或分子进行定量是不太适用的。

UV-VIS光谱在水泥研究中主要用于测定溶解样品中各种金属离子。不少ASTM标准方法基于这种技术^[5]。此外, Klinkman^[46]、Tenoutasse^[47]和Fiqield^[48]报导了SiO₂的分离和定量的方法。用于Al₂O₃的方法是Klinkman^[46]和Sakuraba^[49]提出的。Zabiegaj^[50]和Klinkman^[46]研究了水泥中铁的分析, Sakuraba提出了镁的分析方法^[51]。实际上所有这些方法都是把要分析的元素变成有色的络合物,然后在特定的波长下测定络合物的吸收。

其它光谱方法

虽然除以上四种主要方法外,其它报导不多,但还需介绍一些线索。

Stoch^[52]曾发表一系列文章并在最后一篇文章中进行了综述,他的工作是把离子交换技术和几种光谱分析及其它仪器分析方法结合起来进行水泥分析。溶解和离子交换后用极谱分析铁、钛和镁,用电位滴定法定铝和用分光光度法定钒、硅、钠、钾、钙都得到极好的结果。

早期Midgley^[27]曾将红外(IR)光谱用于分析水泥,他发现水泥的四种主要的相的含量与IR吸收成线性关系,符合Beer定律(见紫外可见光谱法),但将此法应用到水泥样品中,其结果不算很理想。后来Kaessner和Henning^[53-54]报导借助高分辨分光光度计和计算机处理数据成功地用了Midgley的方法。他们报导对主要的相分析误差是2~3%,分析每个样品需要70分钟。Vazquez^[55-56]也曾报导用IR进行定性分析。

核磁共振(NMR)是一种比UV-VIS及IR能量都要低的光谱技术,它是测量不同的核在外磁场作用下的响应。由于这些响应直接受分子结构中周围核的直接影响,NMR可提供关于分子结构的有价值信息^[57]。虽然此法原来是用于溶液中的有机物质,Lippmaa^[58]等人在七十年代后期发展了固体核磁共振法,可以用来测定水泥和它的水化物。

最近Thomas和Birchall^[59]用NMR研究水泥用糖缓凝的机理。Sridhar等研究水泥水化物中(雪硅钙石中)铝取代问题^[60]。Clague^[61]最近发表了关于固体核磁共振的综述。

显微镜方法

本文中涉及的是光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM),其它方法只是简单提一下。1981年国际水泥显微技术协会年会的论文集^[62]是一份关于当前水泥显微技术的极好资料。

光学显微镜

LeChatlier在1800年代后期首先用光学显微镜研究水泥。大体与之同时,Tornebohm也进行了这项工作,他对一些标准相的命名至今仍沿用:alite(C₃S),felite/felite(C₂S)及celite(C₄AF-C₆AF₂固体溶液)^[2,26]。光学显微镜用得最多的还是去鉴定和确定水泥中各种相的含量^[29,63-68]。所用的基本技术是Bogue等人^[2,69]提出的。

最近有些作者报导将光学显微镜作为油田用水泥的常规分析方法^[10]。面临操作人员缺乏经验或采样的步骤不合适,另一些作者对其可靠性提出疑问^[28,71]。当操作人员有经验时,Aldridge指出采样也会引入很大误差,他说:“假如采样的误差很大,再怎么仔细进行显微镜分析也无意义。”再者,如果严格进行定量分析,那是很费时间的。Kristman指出他在工作为了降低统计误差,对每种样品的每个相需用3—4小时至少数5000个点^[72]。

扫描电子显微镜

第一台扫描电镜商品出现于1965年^[73]。自那时以来,这种多用途的仪器几乎应用于包括水泥的研究在内的所有的科学领域中。当与X-射线能谱分析(EDS)相结合时,扫描电镜可以提供高放大倍数的图象以及微区的元素分析。

此仪器如同电视机显象管中电子枪一样是用高能量电子进行扫描,当电子流冲击样品中某一点时,会以一定角度释放少量次级电子。收集这些电子,并加以放大显示(用阴极射线管CRT),逐点扫描便可得样品表面的图象。有效放大倍数是显示屏CRT上的面积与样品上扫描面积之比。

报导的大部分扫描电镜工作都是鉴定相的,一般都是与EDS或WDS X-射线荧光相结合的^[74-80]。其它的作者强调在解析SEM/XRF时要小心,要考虑到样品与探头几何关系^[81-82],并要选择有代表性的区域^[83]。SEM/XRF还用于研究水泥水化物^[81,84-85]。

其它显微方法

Scrivener及Pratt用离子束扫描透射电子显微镜(STEM)以及扫描电镜(SEM)的反向散射电子象研究水化水泥。用这些方法可详细地考察水化过程^[86]。Ghose及Barnes用分析用透射电镜(TEM)研究无水和有水化的水泥,可以在样品的同一微区内提供化学、形态和结晶的信息^[87]。

热 分 析 法

热分析法是测量选定的物理参数随温度变化的情况^[88]。分析水泥最常用的热分析方法是差热分析(DTA)和热重分析(TGA)。

差热分析

DTA是测量在恒速加热(或冷却)时样品和参照物温度的差别。样品温度变化可以说明与热有关的转变或反应,例如相变、脱水、解缔或分解反应等^[88]。在研究水泥时,主要的兴趣是在高温区的相转变^[2,89-90]和评价各种水化物上^[27,91-95]。

热重分析

热重分析是测定在温度升高时重量的增减,重量的变化可以直接计量。热重法与差热分析结合可确定这个重量的变化是与某个吸热或放热反应相对应^[96]。El-Jazairi和Illston的文章提供了一个用TGA对水泥浆进行矿物研究的良好例子^[97]。

其 它 方 法

下面列出一些研究水泥及其水化产物的其它方法。Da'mon和Roy^[98-99]用电泳法测定水泥颗粒与周围液体间界面上 ζ 电势。Balek和Dohualek^[100]报导了用氢作为放射性示踪剂来研究水泥的水化。Brown等人^[101]利用电导率测定氢氧化钙过饱和溶液的沉淀情况。Harchand^[102]等人用莫斯堡谱研究水泥中的含铁相。Lachowski^[103]和Wu等人^[104]用凝胶渗透色谱研究水化水泥中硅酸盐部分的三甲基硅烷衍生物。

油田注水泥系统中一般外加剂的测定

如在基本情况一节中所述,油井或气井注水泥需要仔细控制水泥系统的性质。为得到需

要的性质在某种程度上可以通过选择合适的API水泥级别并调节混合时水与水泥的比例。但是在实际应用时,油田注水泥是用各种外加物质加入到水泥浆中以调整其系统性质,然后再泵送井下。

最近, Bensted^[105]等人把油田最常用的外加剂的化学和应用作了评述。他们把外加剂的种类列为:速凝剂、缓凝剂、降阻剂(分散剂)、减轻剂、稠化剂、控制漏失外加剂和防止强度衰减外加剂。另一个好资料是《世界石油》的注水泥手册^[106]。Suman和Ellis又把降失水外加剂增加到上述外加剂类型中,为了便于讨论,把外加剂广义地分为有机外加剂和无机外加剂。

有机外加剂分析

有机外加剂包括缓凝剂、降阻剂、降失水剂和控制漏失外加剂。除了一些只是定性的显微镜法外^[107],实际上所有的分析有机外加剂的方法都需先用选择性溶解或萃取法把所分析的物质分离出来。Connolly^[108]等人在1980年发表了很全面的综述,本讨论中将会提及。

缓凝剂

缓凝剂能延迟水泥的凝固。对于油田用的水泥,必须预先知道延缓时间,但不能影响最终产物的完整性和极限强度。主要的油田缓凝剂是磺化木质素衍生物或是它和其它物质的混合物^[105-106]。

Maddin和Lopp^[1]成功地用10%碳酸钠溶液萃取磺化木质素缓凝剂,并用250至280nm间紫外可见光谱进行定量分析。Connolly^[108]等人也用了类似的方法。Burrqughs和Kator^[109]用磷酸进行萃取,将其滤液在400nm可见光处进行测定。McElfresh和Cobb^[110]用间接染料吸收法测定缓凝剂,但没有说明染料的本性、缓凝剂的类型,也没有透露光谱分析条件。Maruta和Kato^[111]将硫酸溶解的样品用高锰酸钾滴定磺化木质素。Uchikawa、Furata^[112]以及Simatupang^[113]用高效液相色谱(HPLC)进行分析。

降阻剂(分散剂)

油田用水泥的降阻剂与混凝土工业中的减水剂一般属于同一类物质。其作用是使水泥颗粒更好地分散在水中,在一定的水灰比下降低水泥浆的粘度。除氯化钠溶液外,最常用的油田水泥降阻剂是萘缩合物^[105]。

由于萘缩合物具有芳香结构对紫外光有很强的吸收,即所谓具有很高的“紫外活性”。与磺化木质素一样,可用10%碳酸钠溶液把它从水泥中萃取出来^[108]。磺化木质素和萘缩合物常常在水泥中同时应用,因之常遇到吸收带重叠的问题。在我们实验室中经常在两个或多个波长处取读数,用线性联立方程解出吸收物质的浓度^[114]。

除上述技术外,Miller^[115]最近报导了用凝胶渗透色谱(GPC)技术评定萘缩合物。同时有些作者还报导了用高效液相色谱(HPLC)^[112,116-117]和高锰酸钾氧化-还原滴定法^[111]。

降失水剂

水泥浆中降失水剂的作用是防止它向地层周围失水。降失水剂一般是聚合物,包括纤维素衍生物或合成聚合物^[106]。大多数合成聚合物是专利的,此处不予讨论。

Connolly等人介绍用沸水萃取、干燥、乙醇洗涤的方法分析纤维素。乙醇不溶物溶于硫酸及 β -萘酚,并测定其在595nm处的吸光度^[108]。Maddin和Lopp^[1]在萃取及洗涤后用二苯

胺的酸溶液处理纤维素，生成一种最大吸光度在640nm处的兰色反应物。Iob^[118]在我们实验室最近发展了一种简单直接的比浊法，直接将液态酚加入样品的碳酸钠溶液抽出物中，然后在800nm处测定吸光度，此法适用于多醌。Bean和Husbands^[119]研究了薄层色谱（TLC）、红外光谱和高效液相色谱等几种方法。

控制漏失外加剂

这种物质是比较单一的，因为它们只是起物理作用，而不是化学作用。漏失是指流体在井中循环时没能沿着预定的途径流动，而是通过很容易流通的高渗透性或裂缝结构流入地层内。最简单的方式是用相当大颗粒的惰性物在有问题的层段架桥以降低漏失。典型的例子是胡桃壳、天然沥青、煤粉或赛路玢片^[106]。

虽然没有看到发表涉及这类外加剂的方法，根据个人的经验认为可用选择溶解法或某些物理方法（筛分、用镊子钳等）进行分离，然后再用IR、XRD等进行鉴定。

无机外加剂的分析

这类外加剂包括速凝剂、加重剂、减轻剂和防止强度衰减剂等。这些物质常规地可用XRD定性。定量则可间接通过元素分析。

速凝剂

油田上常用的速凝剂是氯化钙有时也用其它物质如氯化钠（低浓度）及海水。分析方法是先用无氯试剂（如硝酸）溶解，再用硝酸银滴定。McConnell^[120]最近用XRF直接测定水泥中的氯化物，获得一定的成功。此法的优点是可以区分氯化钠和氯化钙。

减轻剂

在水泥浆中加入减轻剂是为了降低单位体积水泥浆的费用或是因为地层脆弱需要低比重的水泥浆。它可以使水泥浆配制时增加水量而不致使水泥颗粒沉淀。典型的减轻剂是膨润土、凝硬物质（主要是煤燃烧后的飞灰）和硅酸钠。它们与水泥在化学上是相似的，所有这类外加剂在分析时都有较大问题。

膨润土是一种天然粘土，主要由钠蒙脱石组成。化学上，膨润土是镁代铝硅酸的钠盐。由于在XRD图上缺乏明显的谱线，因此很难用此法进行定性及定量测定，当含量<5%时则更加困难。Owen等人^[121]最近提出一种用离子交换容量定量分析水泥中膨润土的方法。他们报导在1~16%之间近似线性关系，但没有披露进行分析的细节。

在我们的实验室里，Wood^[122]最近发展了一种测定膨润土的改进的间接法，此法基于它从2-丙醇溶液中对亚甲基蓝染料的吸附。基本步骤是：1克含有膨润土的水泥样品与100ml亚甲基蓝试剂（~100mg/l α -丙醇溶液）摇动45分钟，用聚碳酸酯漏斗过滤，溶液用去离子水稀释20倍，在650nm处测定吸光度，膨润土含量用与标定曲线对比的方法确定。图1表示膨润土%对652nm处吸光度的标定曲线。实际测定极限是0.5%，但假如需要可以用加大样品用量来改进。

Saini^[123]报导了用XRF分析水泥中掺入的飞灰的方法。本实验室也用了类似的基于测定钙含量的方法^[120]。飞灰中的钙含量必须单独测定才能提高精确度。

偏硅酸钠含量可在XRD鉴定后精确测定硅的含量再计算而得。

加重剂

用加重剂的目的是使水泥浆加重形成足够的静压头以控制井下高压层段。典型的水泥加

重剂是重晶石（硫酸钡）、钛铁矿（钛酸铁）、或赤铁矿（氧化铁）。这些组分可用 XRD 技术迅速定性。本实验室近来发展了用XRF进行定量分析的方法^[120]。当样品中其它组分的作用已知时，浓度可根据元素分析用反算法求得，典型相对误差是5%到10%。

防止强度衰减

水泥中有些水化相在高温下比其它相更为稳定^[124]。这些相的生成取决于水泥中CaO 和 SiO₂的配比^[4,27]。最常用的防止强度衰减剂是SiO₂细粉或硅粉。和前面提到的无机外加剂一样，SiO₂细粉可用XRD定性，XRF定量^[120]。

提 要 和 结 论

本文想用相对较少的篇幅涉及一个范围很宽的题目。我们力图用我们手头所有的文献，针对大部分听众而不是分析工作者的情况尽可能地进行了概述。当同一作者在同一问题上发表多篇论文时，我们只列举其中最新的。笔者对任何因疏忽而遗漏的作者表示歉意，并恳请他们能把资料提供给我们。

结论如下：

- 1. 在水泥评价方面目前最需要的是，测定无水和水化水泥中各种相的快速、可靠、直接的方法。
- 2. 在外加剂分析方面，最可靠的是那些能直接客观地测定样品特征光谱化学性质，而不需要操作人员作主观判断或耗时不多的方法。
- 3. 改进外加剂分析的最有希望的技术是高效液相色谱与结论第二点中所述的方法相结合。

表 1 API水泥标准中化学成分指标选录

API水泥 分 类	抗硫酸根 能力①	允许最高浓度(%)						
		C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	SO ₃	总碱度 (以Na ₂ O计)	LOI
A	一 般	NS②	NS	NS	6.0	3.5	NS	3.0
B	中 等	NS	8	NS	6.0	3.0	NS	3.0
B	高	NS	3	18—24③	6.0	3.5	NS	3.0
C	一 般	NS	15	NS	6.0	4.5	NS	3.0
C	中 等	NS	8	NS	6.0	3.5	NS	3.0
C	高	NS	3	18—24	6.0	3.5	NS	3.0
G,H	中 等	58④	8	NS	6.0	3.0	0.75	3.0
G,H	高	65④	3	18—24	6.0	3.0	0.75	3.0

① 表示在井下抗硫酸根侵蚀的能力；
② NS= 未规定；
③ C₄AF最多为24-2×C₃A；
④ C₃S最低允许浓度为48。

表 2 用能量色散x-射线荧光技术分析NBS633号标样的数据
(十次平行数据, 每次都是从水泥粉开始)

成 分	浓 度 (%)		相对误差①	相对标准偏差②
	NBS 标定	测 定		
CaO	64.50	63.83	1.0	0.7
SiO ₂	21.88	21.91	0.1	1.3
Al ₂ O ₃	3.78	3.93	4.0	3.3
Fe ₂ O ₃	4.20	4.21	0.2	0.7
SO ₃	2.20	2.26	2.7	0.6
MgO	1.04	0.92	12	9.5
K ₂ O	0.17	0.39	130	2.1
TiO ₂	0.24	0.23	4.2	2.3
Na ₂ O	0.64	0.56	13	25
P ₂ O ₅	0.24	0.30	25	11
MnO	0.04	0.04	0	2.9
ZnO	0.01	0.00	—	—
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0	10

$$\textcircled{1} \text{ 相对误差} = \frac{\text{测定的平均值} - \text{标准值}}{\text{标准值}} \times 100\%$$

$$\textcircled{2} \text{ 相对标准偏差} = \frac{\text{标准偏差}}{\text{标准值}} \times 100\%$$

表 3 用能量色散x-射线荧光技术分析NBS不同标样其单点数据选录

NBS	CaO(%)			SiO ₂ (%)			Al ₂ O ₃ (%)			Fe ₂ O ₃ (%)			SO ₃ (%)		
	实际	测定	Δ(%) ^①	实际	测定	Δ(%)	实际	测定	Δ(%)	实际	测定	Δ(%)	实际	测定	Δ(%)
633	64.50	64.26	0.4	21.88	21.62	1.2	3.78	3.87	2.4	4.20	4.25	1.2	2.20	2.20	0
634	62.58	63.23	1.0	20.73	20.91	0.9	5.21	5.38	3.3	2.84	2.87	1.0	2.21	2.22	0.4
635	59.83	61.22	2.3	18.41	17.93	2.6	6.29	6.35	1.0	2.61	2.59	0.8	7.07	7.07	0
636	63.54	64.33	1.2	23.22	22.60	2.7	3.02	3.26	7.9	1.61	1.62	0.6	2.31	2.65	15
637	66.04	66.95	1.4	23.07	23.62	2.4	3.28	3.43	4.6	1.80	1.78	1.1	2.38	2.20	7.6
638	62.09	61.69	0.6	21.48	21.92	2.0	4.45	4.59	3.1	3.55	3.48	2.0	2.34	2.23	4.7
639	65.76	65.66	0.2	21.61	21.27	1.6	4.28	4.30	0.5	2.40	2.42	0.8	2.48	2.81	13
平均Δ(%)=															
1.0				1.9				3.2				1.1			

$$\textcircled{1} \Delta(\%) = \frac{\text{实际} - \text{测定}}{\text{实际}} \times 100$$

参 考 文 献

1. Maddin, C. M. and Lopp, V.R.: "Analytical Chemistry of Oil Well Treating Chemicals," paper SPE 4352 presented at the 1973 SPE Oilfield Chemistry Symposium, Denver, May 24-25.
2. Bogue, R. H.: *The Chemistry of Portland Cement*, Second Edition, Reinhold, New York (1955).
3. "API Specification for Materials and Testing for Well Cements," API Spec 10, Second Edition (June 1984).
4. Nelson, E. B.: "Portland Cements Characterized; Evaluated," *Oil and Gas J.* (Feb. 7, 1983).
5. "Standard Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement," ASTM Standard C-114 (1985).
6. *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Interscience Publishers, New York (1970) 9, 102-131.
7. Babachev, G. and Petrova, M.: "Determination of the Mineral Composition of Portland Cement Clinker in Mixed Cements by Phase Chemical Analysis," *Stroit. Mater. Silik. Prom-st.* (1974) 15(12), 3-6.
8. Nakamura, H., Takagi, M., and Ueno, K.: "Complexation and Extraction of Alkali Metal Ions by 4'-Picrylamino-18-Crown-6 Derivatives," *Anal. Chem.* (1980) 52, 1668-1671.
9. Tang, F. J. and Gartner, E. M.: "Formation of Soluble Anhydrite by Salicylic Acid Extraction of Calcium Silicosulfate," *Cement Concrete Res.* (1984) 14(6), 839-842.
10. Fujii, K.: "Determination of Free Calcium Oxide and Calcium Hydroxide in Portland Cement Clinker and Hydrated Cement by Means of o-Creosol," *Zem.-Kalk-Gips* (1972) 25(6), 302-305.
11. Ringbom, A.: *Complexation in Analytical Chemistry*, Interscience Publishers, New York (1963).
12. Skoog, D. A. and West, D. M.: *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Second Edition, Holt, Rinehart and Winston, New York (1969).
13. Sharma, F. N. and Pant, C. S.: "Rapid Technique for Chemical Analysis of Portland Cement and Determination of Mix Proportion of Cement Concrete," *Res. Ind.* (1970) 15(3), 182-187.
14. Chang, C.: "Rapid Complexometric Titration of Calcium, Magnesium, Aluminum and Sulfur Trioxide in Portland Cement with Methylthymol Blue Indicator," *T'ai Ni Chi Shu* (1971) 6(1), 253-270.
15. Vetere, V. F.: "Direct Determination of Calcium and Magnesium in Portland Cement by Complexometric Titration with EDTA," *Lab. Ensayo Mater. Invest. Tecnol. An.*, Ser. 2 (1973), 64-92.
16. Yang, H., Chang, C., Yang, K., and Chen, C.: "A Rapid and Accurate EDTA Titration Method for the Determination of Ferric Oxide in Portland Cement," *Rev. Gen. Meet., Tech. Sess. - Cem. Assoc. Japan.* (1976) 30, 46-47.
17. Nudelma, S. L.: "Complexometric Analysis of Portland Cement," *Inf. Invest. - Cent. Invest. Tecnol. (Pando, Urug.)* (1978) 1010-1018.
18. Khee, F. S.: "Chemical Analysis of Portland Cement by a Rapid Method," *Proc. Rubber Res. Inst. Malays. Plant. Conf.* (1978) 63-68.
19. Armansson, H. and Magnusson, H.: "Determination of Calcium in Cements by Titration with EGTA," *Anal. Chim. Acta* (1975) 74(1), 208-211.
20. Nestoridis, A.: "Rapid Method for Analysis of Portland Cement," *Analyst (London)* (1970) 95(1126), 51-64.
21. Watanabe, K. and Kawagaki, K.: "Fluorometric Determination of Zinc in Portland Cement with 8-Quinolinetioliol," *Bull. Chem. Soc. Japan* (1975) 48(6), 1945-1946.
22. Blaz, T.: "Design and Use of an Ion-Selective Graphite Electrode in Chemical Analysis. II," *Chem. Anal. (Warsaw)* (1980) 25(2), 191-195.
23. Berman, H. A.: "Determination of Chloride in Hardened Portland Cement Paste, Mortar and Concrete," *J. Mater.* (1972) 7(3), 330-335.
24. Chang, C. and Chen, C.: "Use of Sucrose and Potassium Chlorate in the Rapid Analysis of Portland Cement and Clinker," *T'ai Ni Chi Shu* (1971) 6(1), 271-279.
25. Lin, J.: "Rapid Combustion Iodometric Titration Method for the Determination of Sulfur Trioxide Content in Portland Cement and Its Applications," *T'ai Ni Chi Shu* (1976) 9(1), 91-98.
26. Lea, F. M.: *The Chemistry of Cement and Concrete*, Chemical Publishing Co., Inc., New York (1971).
27. Taylor, H. F. W., ed.: *The Chemistry of Cements*, Volume 1, Academic Press, London (1964).
28. Aldridge, L. P.: "Accuracy and Precision of Phase Analysis in Portland Cement by Bogue, Microscopic and X-ray Diffraction Methods," *Cement Concrete Res.* (1982) 12(3), 381-398.
29. Odler, I., Abdul-Maula, S., Neudling, P., and Richter, T.: "Mineralogical and Oxide Composition of Industrial Portland Cement Clinkers," *Zem.-Kalk-Gips*, Ed. 8 (1981) 34(9), 445-449.
30. Chemical Abstracts, 96:23911u.
31. Wood, D. A.: Personal Communication (1983).
32. DeFossee, C.: Personal Communication (May 1984).
33. Coleman, S. E.: "Calcium Silicate Hydrates Formed under Hydrothermal Conditions," paper presented at 188th National American Chemical Society Meeting, St. Louis (April 1984).
34. Howard, B. H.: "Preliminary Data on QXRD Analysis of Portland Cement and Clinker Using Cerium Oxide as the Internal Standard," *Cement Concrete Res.* (1984) 14(5), 729-740.
35. Bogue, R. H.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* (1929) 1(4), 192.
36. Anzelmo, J. A., Renton, H. C., and Kistler, G. C.: "ASTM C-114 Rapid Method Qualification of an ARL 74000S Multichannel Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer for the Analysis of Cement," paper presented at the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Atlantic City, New Jersey (March 1982).

37. Wiegeler, B. D.: "Chemical Analysis of Portland Cement by Energy Dispersive X-ray Fluorescence," *Cement Concrete Aggregates* (1983) 5(2), 123-127.
38. McConnell, S. B.: Personal Communication (1982).
39. Crow, R. F. and Connolly, J. D.: "Atomic Absorption Analysis of Portland Cement and Raw Mix Using a Lithium Metaborate Fusion," *J. Test. Eval.* (1973) 1(5), 382-393.
40. Bean, B. L.: "Improvements in the Rapid Analysis of Portland Cement by Atomic Absorption Spectrophotometry," *U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., PB Rep.* (1973) 73(14), 86.
41. Trivino, F.: "Determination of Calcium in Cement by Atomic Absorption," *At. Absorpt. News* (1975) 14(3), 70.
42. Gaspar-Tebar, D., Trivino-Vazquez, F., and Alvarez-Puente, V.: "Determination of the Content of Chromium Compounds in Portland Cement by Atomic Absorption Spectrophotometry," *Mater. Constr. (Madrid)* (1976) 164, 73-87.
43. Price, W. J. and Whiteside, P. J.: "General Method for Analysis of Siliceous Materials by Atomic Absorption Spectrophotometry and Its Application to Macro- and Micro- Samples," *Analyst (London)* (1977) 102(1218), 664-671.
44. Hosking, J. W., Oliver, K. R. and Sturman, B. T.: "Errors in the Atomic Absorption Determination of Calcium by the Standard Addition Method," *Anal. Chem.* (1979) 51(2), 307-310.
45. Beer, A.: *Ann. Physik. Chem.* (1852) 86, 78.
46. Klinkmann, J. A.: "Rapid and Complete Chemical Analysis of Portland Cement and Similar Ca-Mg Silicates," *Zem.-Kalk-Gips* (1966) 19(9), 412-432.
47. Tenoutasse, N.: "Determination of Silica in Portland Cement," *Zem.-Kalk-Gips* (1968) 21(10), 435-436.
48. Fiffield, J. A. and Bleazard, R. G.: "Automated Determination of Silicon and Calcium in Portland Cement and Associated Raw Materials," *Analyst (London)* (1971) 96(1140), 213-219.
49. Sakuraba, S.: "Spectrophotometric Determination of Aluminum in Portland Cement and Lime with Aluminon," *Bunseki Kagaku* (1971) 20(11), 1458-1459.
50. Zabiegaj, L. and Kasprzyk, B.: "Determination of Iron(II) and Iron(III) in Portland Cement," *Cem.-Wapno-Gips* (1969) 24-36(7-8), 219-222.
51. Sakuraba, S.: "Determination of Magnesium in Portland Cement with Titan Yellow," *Bunseki Kagaku* (1969) 18(9), 1122-1125.
52. Stoch, A.: "Use of Ion-Exchange Resins in Portland Cement Instrumental Analysis. Part V," *Cem.-Wapno-Gips* (1972) 27(10), 307-311.
53. Henning, O. and Kaessner, G.: "Spectroscopic Method for the Direct Determination of the Mineral Composition of Clinkers," *Silikattechnik* (1969) 20(2), 54.
54. Kaessner, O. and Henning, O.: "Quantitative Phase Analysis of Portland Cement Clinkers. Quantitative Infrared Spectroscopic Phase Analysis of Portland Cement Clinkers," *Silikattechnik* (1972) 23(4), 124-125.
55. Vazquez-Moreno, T. and Gaspar-Tebar, D.: "Contribution to the Infrared Spectroscopic Study of the Hydration Reactions of Portland Cement," *Mater. Constr. (Madrid)* (1976) 162, 31-47.
56. Vazquez, T.: "Practical Application of Infrared Absorption Spectroscopy in the Study of Raw Materials, Clinker and Anhydrous Portland Cement," *Mater. Constr. (Madrid)* (1979) 175, 23-24.
57. Skoog, D. A. and West, D. M.: *Principles of Instrumental Analysis*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York (1971) 178-221.
58. Lippmaa, E., Magi, M., Samoson, A., Engelhardt, G., and Grimmer, A.-R.: "Structural Studies of Silicates by Solid-State High-Resolution ^{29}Si NMR," *J. Am. Chem. Soc.* (1980) 102, 4889-4893.
59. Thomas, N. L. and Birchall, J. D.: "The Retarding Action of Sugars on Cement Hydration," *Cement Concrete Res.* (1983) 13(6), 830-842.
60. Sridhar, K., Roy, R., Roy, D. M., Fyfe, C. A., and Kennedy, G. J.: "Al-Substituted Tobermorite: The Coordination of Aluminum as Revealed by Solid-State ^{27}Al Magic Angle Spinning (MAS) NMR," *Cement Concrete Res.* (1985) 15(4), 712-718.
61. Clague, A. D. H.: "A Review of the Applications of Recent Developments of NMR in Materials Science," *Helv. Phys. Acta* (1985), 58(1), 121-138.
62. International Cement Microscopy Association, Duncanville, Texas, *Proc. Ann. Mtgs. 1981/1982/1983/1984/1985*.
63. Werner, R. L.: "The Use of the Petrographic Microscope in the Manufacture of Portland Cement and Related Technical Service," *Process Mineral., Proc. Symp., [2nd]* (1982) 289-298.
64. Chromy, S. and Maki I.: "Determination of the Quantitative Phase Composition of Alite and Belite in Portland Cement Clinker by Microphotometry," *Cement Concrete Res.* (1982) 12(4), 511-516.
65. Maki, I. and Kato, K.: "Phase Identification of Alite in Portland Cement Clinker," *Cement Concrete Res.* (1982) 12(1), 93-100.
66. Nunes, M. V.: "Active Coloring Agents for Use in the Microscopical Study of Portland Cement Clinker," *Bol. Tec. PETROBRAS* (1977) 20(1), 69-73.
67. Braga, M. O.: "Quantitative Microscopy of Clinker and Portland Cement," *Lab. Nac. Eng. Civ. (Port.), Mem.* (1973) No. 420, 11 pp.
68. Chromy, S.: "Quantitative Phase Analysis of Portland Cement Clinker with the Aid of an Automatic Analyzer," *Zem.-Kalk-Gips* (1973) 26(8), 373-379.
69. Taylor, H. F. W., ed.: *The Chemistry of Cements, Volume 2*, Academic Press, London (1964) Ch. 20.

70. Cavcny, W. J. and Ripley, H. E.: "Monitoring Cement Quality by Microscopy," *J. Can. Pet. Tech.* (1984) 23(2), 77-79.
71. Chromy, S.: "Correctness and Accuracy of Microscopic Quantitative Analysis of Portland Cement Clinkers," *Silikaty (Prague)* (1978) 22(3), 229-240.
72. Kristmann, M.: "Portland Cement Clinker: Mineralogical and Chemical Investigations. Part I. Microscopy, X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction," *Cement Concrete Res.* (1977) 7(6), 649-658.
73. Goldstein, J. I. and Yakowitz, H., eds.: *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1975).
74. Barker, A. P. and Barnes, P.: "A Review of Techniques for Phase Delineation within Cement in the Scanning Electron Microscope," *Proc. Sixth Int. Conf. Cement Micr.*, Albuquerque (1984) 156-172.
75. Kawamura, S., Yamamoto, M., Ogawa, K., Itah, T., and Hanehara, S.: "Quantitative Analysis of Clinker Minerals with Electron Probe Microanalyzer," *Onoda Kenkyu Hokoku* (1981) 33(106), 59-85.
76. Kristmann, M.: "Portland Cement Clinker Mineralogical and Chemical Investigations. Part II. Electron Microprobe Analysis," *Cement Concrete Res.* (1978) 8(1), 93-102.
77. Sarkar, S. L.: "Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis of Belites in Portland Cement Clinkers," *Indian Concrete J.* (1978) 52(2), 55-62.
78. Moore, N. T., Sarkar, S. L., and Jeffery, J. W.: "A Single Standard Method for Quantitative Energy Dispersive Microanalysis of Portland Cement Clinkers in the Scanning Electron Microscope," *World Cement Tech.* (1977) 8(6), 245-247.
79. Takagi, S., Yamaguchi, G., and Saito, M.: "Microstructure of Clinker Minerals as Studied by a Scanning Electron Microscope," *Semento Gijutsu Nempo* (1976) 30, 30-33.
80. Brandt, M. P., Oberholster, R. E., and Blum, F.: "Quantitative Analysis of Alite and Belite in Portland Cement Clinker with the Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Measurement of X-rays," *Verrigt.-Elektronmikroskopiever. Suidelike Afr.* (1973) 3, 99-100.
81. Sarkar, S. L. and Roy, D. M.: "Important Experimental Prerequisites for Quantitative Clinker Phase Analysis by SEM-EDS," *Cement Concrete Res.* (1984) 14(1), 83-92.
82. Diamond, S., Young, J. F., and Lawrence, F. V.: "Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Analysis of Cement Constituents -- Some Cautions," *Cement Concrete Res.* (1974) 4(6), 899-914.
83. Grattan-Bellew, P. E., Quinn, E. G., and Sereida, P. J.: "Reliability of Scanning Electron Microscopy Information," *Cement Concrete Res.* (1973) 8(3), 333-342.
84. Orr, D. M. F.: "Application of the Scanning Electron Microscope to the Study of the Initial Hydration of Portland Cement Paste," *Cement Concrete Res.* (1983), 13(1), 146-148.
85. Walsh, D., et al.: "Study of Portland Cement Fracture Surfaces by Scanning Electron Microscopy Techniques," *J. Mater. Sci.* (1974) 9(3), 423-429.
86. Scrivener, K. L. and Pratt, P. L.: "Characterization of Portland Cement Hydration by Electron Optical Techniques," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (1984) 31(Elec. Micr. Mater.), 351-356.
87. Ghose, A. and Barnes, P.: "Analytical Transmission Electron Microscopy of Portland Cement and Its Hydration Products," *Cement (Bombay)* (1981) 15(1), 15-20.
88. Wendlandt, W. W.: *Thermal Methods of Analysis*, John Wiley and Sons, New York (1974).
89. Waechter, H. J., Ilgnar, R., and Feldrappe, D.: "Thermoanalytical Studies in Cement Chemistry. 6. Differential Calorimetric Characterization of Portland Cements," *Silikattechnik* (1984) 35(9), 264-268.
90. Gowsami, G., Mohanty, S. K., and Panda, J. D.: "Difference in Autoclave Expansions of Plant and Laboratory Ground Cement," *Cement Concrete Res.* (1984) 14(3), 407-412.
91. Rahman, A. A.: "Mechanism of Hydration and the Role of an Admixture in Cement - A Thermal Analytical Approach," *Therm. Anal., Proc. Int. Conf.*, 7th (1982) 2, 1310-1317.
92. Midgley, H. G.: "The Determination of Calcium Hydroxide in Set Portland Cements," *Cement Concrete Res.* (1979) 9(1), 77-82.
93. Strobel, U.: "Qualitative and Quantitative Investigations into the Hydration of Portland Cement and Aluminous Cement and into the Decomposition of Calcium Aluminate Decahydrate by Differential Thermal Analysis," *Wiss. Z. Hochsch. Archit. Bauwes.*, Weimar (1977) 24(4-5), 423-426.
94. Cook, D. J., Morgan, D. R., Sirivivatnanon, V., and Chaplin, R. P.: "Differential Thermal Analysis of Premix Polymer Cement Materials," *Cement Concrete Res.* (1976) 6(6), 757-764.
95. Englert, G., Wittmann, F., and Nussbaum, M.: "Conditions Relating to the Combining of Water in Hardened Cement Paste," *Zem.-Kalk-Gips* (1971) 24(4), 165-174.
96. Willard, H. H., Merritt, L. L. Jr., and Dean, J. A.: *Instrumental Methods of Analysis*, Fifth Ed., D. Van Nostrand Company, New York (1974).
97. El-Jazairi, B. and Illston, J. M.: "A Simultaneous Semi-Isothermal Method of Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry, and its Application to Cement Pastes," *Cement Concrete Res.* (1977) 7(3), 247-257.
98. Daimon, M. and Roy, D. M.: "Rheological Properties of Cement Mixes. Pt. 1. Methods, Preliminary Experiments, and Adsorption Studies," *Cement Concrete Res.* (1978) 8(6), 753-764.
99. Daimon, M. and Roy, D. M.: "Rheological Properties of Cement Mixes. Pt. 2. Zeta Potential and Preliminary Viscosity Studies," *Cement Concrete Res.* (1979) 9(1), 103-109.

100. Balek, V. and Donnalek, J.: "A New Method for Investigating Cement Hydration by Radioactive Indicators," *Cement Concrete Res.* (1983) 13(1), 1-6.
101. Brown, P. W., Galuk, K., and Frohnsdorff, G.: "The Rate of Calcium Hydroxide Precipitation Measured by Electrical Conductance," *Cement Concrete Res.* (1984) 14(6), 843-846.
102. Harchand, K. S., Kumar, R., and Chandra, K.: "Mossbauer and X-ray Investigations of Some Portland Cements," *Cement Concrete Res.* (1984) 14(2), 170-176.
103. Lachowski, E. E.: "Trimethylsilylation as a Tool for the Study of Cement Pastes. 2. Quantitative Analysis of the Silicate Fraction of Portland Cement Pastes," *Cement Concrete Res.* (1979) 9(3), 337-342.
104. Wu, Z., Hriljac, J., Hwang, C. L., and Young, J. F.: "Orthosilicate Analyses: Measure of Hydration in Pastes of Alite and Portland Cement," *J. Am. Ceram. Soc.* (1983) 66(5), C86-C87.
105. Bensted, J., Haynes, P. E., Henderson, E., Jones, A., and Smallwood, T. B.: "Chemical Aspects of Oilwell Cementing," *Chemicals in the Oil Industry*, Royal Soc. Chem., London (1983) 42-60.
106. Suman, G. O. and Ellis, R. C.: *World Oil's Cementing Handbook*, Gulf Publishing Co., Houston (1977) 24-31.
107. Reeves, N. K., Bailey, D. E., and Caveny, W. J.: "Microscopic Analysis of Dry Cement Blends," paper SPE 11820 presented at 1983 SPE Rocky Mt. Regional Meeting, Denver, May 22-25.
108. Connolly, J. D., Hime, W. G., and Erlin, B.: "Analysis for Admixtures in Hardened Concrete," *Admixtures [Proc. Int. Congr.]* (1980) 1, 114-29.
109. Burrqughs, J. E. and Kator, W. G.: "Cement Retarder Determination," U.S. Patent 3,615,223 (1971).
110. McElfresh, P. M. and Cobb, J. A.: "Chemical Thickening Time Test for Cement Blends," paper SPE 10220 presented at the 1981 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Oct, 5-7.
111. Maruta, T. and Kato, K.: "Determination of Organic Admixtures in Hardened Cement Paste," *Semento Gijutsu Nempo* (1977) 31, 101-104.
112. Uchikawa, H. and Furuta, R.: "Application of High-Performance Liquid Chromatography to the Analysis of Organic Additives in Hardened Cement Paste," *Onoda Kenkyu Hokoku* (1979) 31(101), 1-6.
113. Simatupang, M. H.: "Characterization of Admixtures for Cement by Gel Chromatography," *Zem.-Kalk-Gips* (1975) 28(10), 427-431.
114. Simpson, B. E.: Personal Notes (1976).
115. Miller, T. G.: "Characterization of Neutralized Beta-Naphthalenesulfonic Acid and Formaldehyde Condensates," *J. Chromatography* (1985) Accepted for Publication 7/10/85.
116. Gross, D. and Rooss, H.: "HPLC Study of Admixtures for Use in Concrete," *Betonwerk Fertigteil-Techn.* (1983) 49(5), 312-317.
117. Funato, M., Nakashima, Y., and Nakajima, K.: "Determination of Beta-Naphthalenesulfonate-Formaldehyde Condensate-Type Water Reducing Admixture in Hardened Cement Mortar by High Performance Liquid Chromatography," *Semento Gijutsu Nempo* (1981) 31, 94-97.
118. Iob, A.: Personal Communication (1985).
119. Bean, D. L. and Husbands, T. B.: "Investigation of Methods for Extraction, Detection, and Identification of Water-Soluble Admixtures in Concrete," Report WES-MP-C-78-9, Order No. AD-A059345, Nat. Tech. Inf. Serv (1978) 32 pp.
120. McConnell, S. B.: Personal Communication (1985).
121. Owen, L. B., Pitt, W., and Burton, F.: "Determination of Bentonite Additive in Oil-Well Cement by Measurement of Cation Exchange Capacity," SPE Unsolicited Paper No. SPE 12293 (Aug. 1983).
122. Wood, D. A.: Personal Communication (1985).
123. Szini, A.: "Spectrometric Determination of the Additions in Blended Cements. Part I. Determination of the Pozzolana Percentage," *Cemento* (1979) 76(3), 141-146.
124. Eilers, L. H., Nelson, E. B., and Moran, L. K.: "High Temperature Cement Compositions - Pectolite, Scawtite, Truscotite or Xonolite: Which Do You Want?" *J. Pet. Tech.* (1983) 35, 1373-1377.

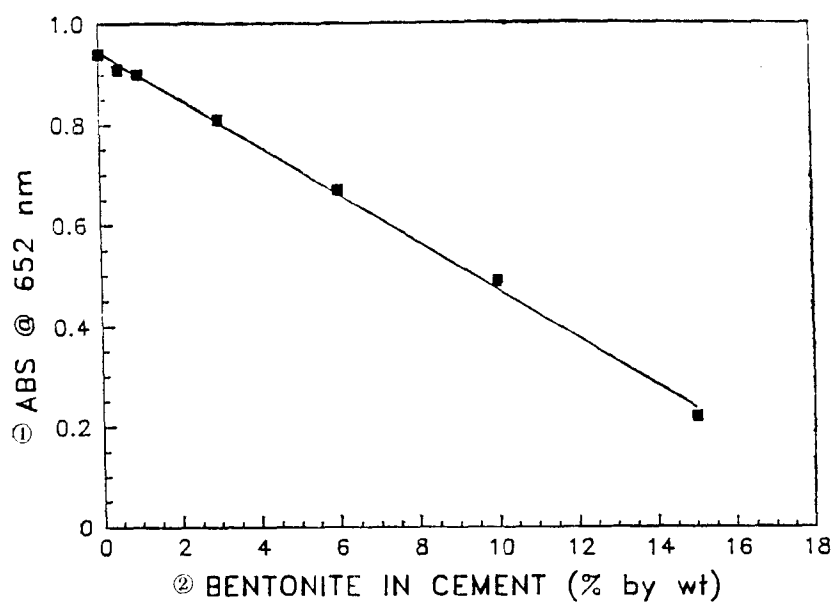


图 1 用亚甲基蓝吸附及光谱法测定膨润土的标定曲线

①652nm处的吸光度；②水泥中膨润土的含量，%(重)