

The Carrying Capacity of Reinforced Concrete Slabs under Concentrated Load

Zheng Jianlan Zheng Zuoqiao

(Department of Civil and Architectural Engineering,

Fuzhou University, Fuzhou, 350002)

Abstract The carrying capacity of a reinforced concrete slab under concentrated load depends on its bending strength and punching strength. By analysing the failure mechanism of bend and punch, it has been obtained that when $(u f_y)$ is equal to $(u f_y)^0$, bending failure and punching failure will occur simultaneously. When $(u f_y)$ is smaller than $(u f_y)^0$, the carrying capacity will depend on bending strength only, and the carrying capacity will increase with the increase in the ratio of reinforcement. When $(u f_y)$ is larger than $(u f_y)^0$, the carrying capacity will depend on punching strength only. Although the ratio of reinforcement is smaller than u_{\max} , its increment has little influence on the carrying capacity. A calculating method of carrying capacity of slabs is presented. The bending and punching strength are acquired simultaneously by this calculating method which provides a simple designing method for the designer.

Keywords bending strength; punching strength; reinforced concrete slab; ratio of reinforcement

基于胺类偶联反应测定痕量亚硝酸盐的研究 —2.5次微分电分析法测定 NO_2^-

王耀光 齐秀贞 王素玉 刘文敏
(福州大学化学系, 福州, 350002)

摘要 研究了在微酸性溶液中, 萘胺与对氨基苯乙酮的重氮盐在室温下, 形成偶氮化合物的实验条件, 建立了一个极其灵敏的快速测定 NO_2^- 的新方法. 在 $2.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-8} \text{ g/mL}$ 浓度范围内, 峰高与 NO_2^- 离子浓度呈良好的线性关系. 本方法用于直接测定水样中 NO_2^- 含量, 获得满意结果.

关键词 新极谱法; 亚硝酸盐的测定; 偶联反应

N-亚硝胺是强烈的致癌物质, 而 NO_2^- 是形成 N-亚硝胺的主要来源之一, 因此建立一个灵敏、快速测定痕量 NO_2^- 的方法显得十分必要.

常规测定痕量 NO_2^- 的方法是分光光度法, 但其灵敏度不高而且干扰比较严重^[1]. 用极谱法测定 NO_2^- , 常见的有催化极谱法和微分脉冲极谱法^[2, 3]. 前者对实验条件的控制要求较严, 灵敏度不高, NO_3^- 的共存量也不允许太高. 80年代, Sulaiman 等对重氮盐的微分脉冲极谱做了系统的探讨, 采用 1-萘-4-磺酸、氨基苯甲酸和氨基苯磺酸等作为重氮化试剂, 建立了测定 NO_2^- 的方法^[4, 5]. 但由于这些重氮化试剂形成的重氮盐均呈多个连续峰, 峰高难于准确测量. 目前均无实际应用.

作者曾以磺胺和对氨基苯乙酮为重氮试剂, 建立了测定痕量 NO_2^- 的新方法, 获得了良好的结果^[6, 7]. 为了进一步提高灵敏度, 本文以萘胺为偶联试剂, 对氨基苯乙酮的重氮盐进行偶联反应, 建立了一个简便、灵敏、快速测定的新方法.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

82-1型新示波伏安仪(浙江丽水无线电厂); X-Y函数记录仪(上海大华仪表厂); 以悬汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极.

亚硝酸钠标准溶液(1.00 g/L): 称取经 110 °C 烘干 4 h 的 NaNO_2 0.1499 g, 用少量水溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 加入一粒固体氢氧化钠和 0.5 mL 氯仿, 用水稀释至刻度, 摇匀.

对氨基苯乙酮溶液($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$): 称取对氨基苯乙酮 0.338 g, 溶于少量水后, 移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀.

萘胺溶液($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$): 称取萘胺 0.358 g, 用浓盐酸 10.4 mL 溶解, 移入 250 mL

本文收到日期: 1993-09-01

王耀光, 男, 1930年出生, 教授

容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀.

硼酸缓冲溶液(pH9.6): 称取硼酸 6.2 g 和氯化钾 7.4 g, 加水溶解后稀释至 500 mL, 配制 0.2 mol/L 硼酸-KCl 溶液. 吸取上述溶液 25 mL, 加入 0.1 mol/L NaOH 溶液 36.9 mL, 稀释至 100 mL 备用.

配制 $2.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L 对硝基苯胺、间硝基苯胺、对甲苯胺、对溴苯胺、对氨基苯甲酸和二苯胺溶液.

实验中所用试剂均为分析纯, 并用石英亚沸蒸馏水配制.

1.2 实验步骤

准确移取 NaNO_2 标准溶液 10 μL , 于 10 mL 容量瓶中, 加入对氨基苯乙酮溶液 0.2 mL, 用 1 mol/L 盐酸调节溶液 pH=1.0, 1 min 后加入萘胺溶液 0.5 mL, 静置 30 min. 用 2 mol/L NaOH 溶液调节溶液 pH \approx 9.6 左右, 加入硼酸缓冲溶液 5 mL, 用水冲稀至刻度, 摇匀. 把试液移入电解杯中, 采用三电极系统, 通氮气 5 min. 在 -0.45 V 电位下富集 1 min, 静置 10 s 后, 在 -0.3~-0.7 V 电压范围内, 以 150 mV/s 扫描速度进行电位扫描, 记录 $e'' \sim E$ 曲线.

2 结果与讨论

2.1 偶联试剂的选择

为了探索对氨基苯乙酮重氮盐与偶联试剂所生成的偶氮化合物, 在悬汞电极上的 2.5 次微分电分析 $e'' \sim E$ 曲线的性质, 首先必须选择合适的偶联试剂. 在 pH=1.0~1.5 条件下, 分别研究了间硝基苯胺、对硝基苯胺、对甲苯胺、对溴苯胺、二苯胺、萘胺和对氨基苯甲酸等试剂与对氨基苯乙酮重氮盐形成的偶氮化合物的极谱行为. 实验结果表明, 在所确定的实验条件下, 除了间硝基苯胺与重氮盐作用没有给出极谱电活性的信息外, 其余 6 种试剂在 -0.5 V 左右均有一个还原峰, 而且在所选定的扫描电压范围内, 没有试剂空白. 只不过在相同的实验条件下, 二苯胺和溴苯胺作为偶联试剂时, 灵敏度较低, 峰形相对地较不明晰. 其它 4 种试剂与对氨基苯乙酮的重氮盐所形成的偶氮化合物, 都能给出极明晰的极谱峰, 而且灵敏度也较高, 其中尤其是以萘胺为最好. 因此在进一步的研究中, 选取萘胺为偶联试剂.

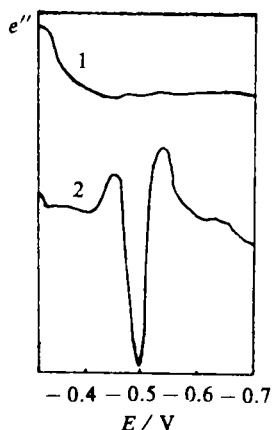


图 1 偶氮化合物的 $e'' \sim E$ 曲线
1: 空白; 2: $4.0 \mu\text{g/L NO}_2^-$

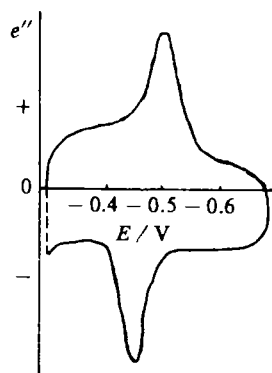


图 2 偶氮化合物的半微分循环伏安图
(实验条件同图 1)

图 1 是萘胺与对氨基苯乙酮的重氮盐所形成的偶氮化合物的 $e'' \sim E$ 曲线, 这与理论预期是一致的. 曲线由 2 个极大峰和 1 个极小峰组成, 峰高极易准确测量, 峰电位约为 -0.49 V (对饱和甘汞电极), 而且没有试剂空白. 从其半微分循环伏安图(图 2)可以判定, 电极过程基本上是可逆的.

2.2 最优化实验条件的确定

采用正交试验方法, 选用 $L_9(3^4)$ 表, 对试剂浓度、偶联反应的酸度等主要实验条件进行探讨, 试验的因素水平表如表 1 所示. 实验时取 NO_2^- 离子浓度为: $2.0 \mu\text{g} / \text{L}$.

表 1 本试验的因素水平表

因 素	水 平		
	1	2	3
A 对氨基苯乙酮浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}
B 萘胺浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}
C 偶联反应的 pH 值	1.0	2.0	3.0
D 绘制 $e'' \sim E$ 曲线的 pH 值	7.5	8.5	9.5

表 2 本试验结果分析表

因 素										(浓度单位: mol / L)			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	K_1	K_2	K_3	极差 R
A 对氨基苯乙酮浓度	1	2	3	1	2	3	1	2	3	194.3	149.8	160.0	44.5
B 萘胺浓度	1	1	1	2	2	2	3	3	3	58.9	110.2	335.0	276.1
C 偶联反应的 pH 值	3	1	2	2	3	1	1	2	3	173.2	161.6	169.4	11.6
D 绘制 $e'' \sim E$ 曲线的 pH 值	2	1	3	1	3	2	3	2	1	166.2	165.2	202.7	67.5
峰高 / mm	53.8	44.0	79.0	128.2	128.0	74.5	401.0	277.5	326.5				

从表 2 的实验结果可以看出, 在 9 次的实验中, 最好的测定结果是 $A_1B_3C_1D_3$ 组合, 通过计算和分析找出最佳的实验条件也是 $A_1B_3C_1D_3$. 因此可以确定最佳的实验条件是对氨基苯乙酮的浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{L}$, 萘胺的浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{L}$, 重氮化和偶联反应均在 $\text{pH} = 1.0$ 下进行, 最后在 $\text{pH} = 9.6$ 的硼酸缓冲溶液中绘制 $e'' \sim E$ 曲线.

2.3 富集电位对峰高的影响

在选定的最佳实验条件下, 探讨了吸附富集电位对峰高的影响. 表 3 的实验结果表明, 富集电位选择在 $-0.40 \sim -0.50 \text{ V}$ 为宜, 这时峰高最高, 而且电位变化对它几乎没有影响. 在此电位范围之外, 峰高随电位变化而递减.

表 3 富集电位对峰高的影响

富集电位 / V	-0.30	-0.35	-0.40	-0.45	-0.50	-0.55	-0.60	-0.65	-0.70
峰高 / mm	34.5	38.0	41.0	41.0	41.0	38.5	38.5	38.0	36.2

2.4 峰高与富集时间的关系

在选定的实验条件下, 取 NO_2^- 离子浓度为 $1.0 \mu\text{g} / \text{L}$ 时, 峰高与富集时间的关系如图 3 所示, 至少在 20 min 以内, 峰高与富集时间呈良好的线性关系.

2.5 偶氮化合物的生成及其稳定性

萘胺与对氨基苯乙酮的重氮盐形成偶氮化合物的反应速度较慢, 常温下, 通常需 30 min

反应才能完全, 但偶氮化合物一旦形成后, 至少在 3 d 之内都是稳定的.

2.6 重现性试验

在最佳实验条件下, 进行偶氮化合物的重现性试验, 结果如表 4 所示, 重现性良好.

表 4 重现性试验(95%置信度)

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	平均值
峰高/mm	27.0	26.5	27.0	27.5	27.2	27.5	27.5	27.2±0.3

2.7 峰高与 NO_2^- 离子浓度的关系

在最佳的实验条件下, 探讨了峰高与 NO_2^- 离子浓度的关系. 图 4 表明, 以萘胺为偶联试剂测定 NO_2^- 离子时, 在 $2.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-8} \text{ g/mL}$ 范围内, 峰高与 NO_2^- 离子浓度呈良好的线性关系, 而且直线通过原点.

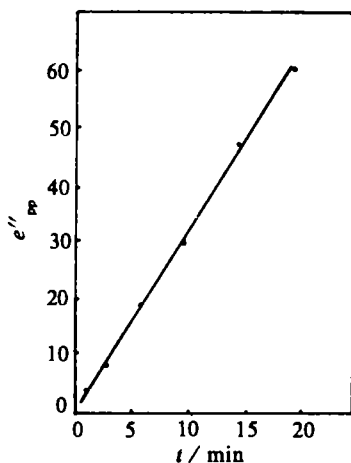


图 3 峰高与富集时间的关系

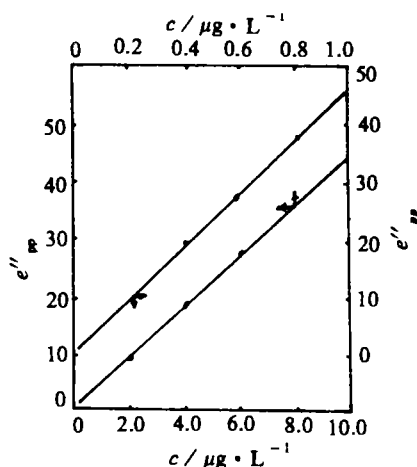


图 4 峰高与 NO_2^- 浓度的关系

2.8 干扰离子实验

在 NO_2^- 离子浓度为 $4.0 \times 10^{-9} \text{ g/mL}$ 时, 探讨了一些常见离子的干扰情况. 实验结果表明, 在 EDTA 溶液存在下, 2000 倍量的 Pb(II) 、 Mg(II) 、 Mn(II) 、1000 倍量的 Zn(II) 、 Hg(II) 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-} , 150 倍量的 Fe(III) , 50 倍量的 NO_3^- , S^{2-} 和 30 倍量的 Cu(II) 等离子的存在, 对 NO_2^- 测定均无干扰.

2.9 水样中痕量 NO_2^- 测定结果及回收率

根据上述最佳实验条件, 测定了江水、湖水和井水中痕量的亚硝酸盐含量, 测定结果及回收率如表 5 所示.

表 5 水样中 NO_2^- 含量及回收率(95%置信度)

样品	NO_2^- 离子含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/%
江水	31.3 ± 0.9	
湖水	236.5 ± 6.0	99.7 ± 3.2
井水	62.5 ± 2.4	96.8 ± 3.7

注: $n=5$

3 结论

在微酸性溶液中,利用萘胺与对氨基苯乙酮的重氮盐在室温下进行偶联反应,建立了一个极其灵敏的测定 NO_2^- 离子含量的新方法. 偶氮盐在 $\text{pH}=9.6$ 介质中有一明晰的极谱峰,其峰电位为 -0.49 V (对饱和甘汞电极). 在 $2.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-8}\text{ g/mL}$ 范围内,峰高与 NO_2^- 离子浓度呈良好的线性关系. 可直接用之测中水样中痕量亚硝酸盐的含量.

参考文献

- 1 Sawicki E, Stanley T W, Pfaff J et al. Comparison of fifty-two spectro photometric methods for the determination of nitrite. *Talanta*, 1963, 10: 64
- 2 加藤中英, 吉清邦子, 中野邦夫 等. Polarographic determination of nitrite and nitrate ions by catalytic wave of vanadium (IV)-cyDTA complex. *分析化学(日)*, 1983, 32: 139
- 3 Chang S K, Koozenlanskas R, Harrington G W. Determination of nitrite ion using differential pulse polarography. *Anal Chem*, 1977, 49: 2272.
- 4 Sulaiman S T. Differential pulse polarographic behaviors of diazonium salt derived from 1-amino-4-naphthalene sulfonic acid: application for the trace determination of nitrite. *Microchem J*, 1984, 29: 201
- 5 Sulaiman S T. Differential Pulse Polarographic Determination of Nitrite. *Analyst*, 1984, 109: 1545
- 6 王耀光, 李克. 基于重氮反应测定亚硝酸根的研究. *分析化学*, 1990, 18: 1
- 7 王耀光, 李克. 新极谱法测定 NO_2^- 的研究. *福建环境*, 1988, 3: 24

Determination of Trace Amount Nitrite Based on the Amine Azo-Reaction: Determination of Nitrite by the 2.5th Order Differential Electroanalysis

Wang Yaoguang Qi Xiuzhen Wang Suyu Liu Wenmin

(Department of Chemistry, Fuzhou University, FUzhou, 350002)

Abstract In this paper, the optimum experimental conditions are studied for the formation of azo-compound of diazonium salt derived from p-aminoacetophenone and naphthylamine in acidic medium. A sensitive and quick method to determine nitrite has been established. The linear range is $2.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-8}\text{ g/mL}$. Several water samples have been directly analyzed by the recommended procedure and a satisfactory result was obtained.

Keywords new-polarography; nitrite determination; azo-reaction