氯氧镁胶凝材料中总氯离子的测定：（Ⅱ）分析方法的比较与评价

李 颖[1,3]，余红发[1,2]，董金美[1]，王梅娟[1,3]
（1. 中国科学院青海盐湖研究所，青海 西宁 810008；
2. 南京航空航天大学土木工程系，江苏 南京 210016；
3. 中国科学院研究生院，北京 100039）

摘 要：氯氧镁胶凝材料中的总 Cl^- 含量是衡量产品吸潮、返卤和泛霜性能的关键指标之一。分别用重量法、CNS14164 方法以及用甘油保护沉淀和过滤分离沉淀的 Volhard 法测定了 5 个 MOC 样品中的总 Cl^- 含量；并以重量法的测定结果为基准，比较和评价了其余 3 种分析方法。结果表明，CNS 14164 方法主要由沉淀转化引起负误差，该方法受随机误差的影响较大；用甘油保护沉淀后，测定的精密度和准确度提高，测定结果的相对误差为 -0.24%，该方法可替代 CNS14164 方法；过滤分离沉淀后，分析结果受随机误差的影响较小，但该方法存在较大的系统误差，测定结果的相对误差为 1.43%。

关键词：氯氧镁胶凝材料；氯离子（Cl^-）；Volhard 法；测定
中图分类号：TQ177.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1008-858X(2011)04-0038-05

1 前 言

氯氧镁胶凝材料（Magnesium Oxychloride Cement，MOC）是主要由 MgO-$MgCl_2$-H_2O 三元体系水化而成的气硬性胶凝材料[1]。在 MOC 的水化体系中，过量的 $MgCl_2$ 会引起材料表面吸潮、返卤和泛霜[2-3]。MOC 中过量 $MgCl_2$ 的含量与总氯离子（Total Chloride Ion，T_{Cl}）含量密切相关，MOC 产品中 T_{Cl} 的含量是衡量产品质量的关键指标之一[4]。

现行菱镁行业相关标准中，台湾标准 CNS14164[5]《氧化镁板》规定了用 Volhard 法测定 MOC 中 T_{Cl} 的含量。本课题组使用该方法反复测定 MOC 中的 T_{Cl}，发现测定结果的精密度不好，准确度不高，且操作较为繁琐。本课题组[6]通过优化该方法的预处理步骤，得到更有利于后续滴定分析的分析液，并提高了测定 Cl^- 的准确度和精密度。但 CNS14164 方法[5]未对 AgCl 沉淀采取任何保护措施，滴定过程中存在较大的系统误差，该方法有待进一步改进。

常用的测定 Cl^- 含量的容量分析方法有汞量法和银量法。汞量法用于 Cl^- 的测定，操作简单，终点易于鉴别，比银量法测定 Cl^- 经济而适用，方法准确度为 ±1% 以内[7]。但 $Hg(NO_3)_2$ 用作该方法的滴定液，使滴定废液处理难度增大。Volhard 法测定 Cl^- 的过程中，可过滤分离 AgCl 沉淀[8-9]或加入 1,2-二氯乙烷[8-9]、甘油[9]、硝基苯[9-10]等有机溶剂保护 AgCl 沉淀，防止临近滴定终点时 AgCl 沉淀向 AgSCN 沉淀转化。但 1,2-二氯乙烷和硝基苯都是有毒化合物，危害操作者的健康[11]。而加入甘油保护 AgCl 沉淀或过滤分离 AgCl 沉淀后，对 Cl^- 测定的影响未见有深入报道。

收稿日期：2011-03-17；**修回日期**：2011-06-27
基金项目：青海省重大科技攻关项目（2008-G-158）；中国科学院“百人计划”项目
作者简介：李颖（1982-），男，硕博连读研究生，主要研究方向为氯氧镁胶凝材料。E-mail: setdownly@126.com。
通讯作者：余红发。Email: yuhongfa@nuaa.edu.cn。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为了提高 MOC 中 T_{Cl}滴定的精密度和准确度,并为修订我国菱镁行业的相关标准提供理论依据,本文以重量法测定 MOC 中 T_{Cl}的结果为基准,采用统计学的方法对 CNS14164 的滴定方法[5]、用甘油保护 AgCl 沉淀和分离 AgCl 沉淀测定 Cl^-的 Volhard 法进行了比较和评价。同时,根据对 MOC 样品的分析结果,分析评价了 CNS1416 方法[5]测定 Cl^-的适用性。

2　实验部分

2.1　实验试剂及仪器

1) 仪器和试剂　QM－3SP2 行星式球磨机(南京大学仪器厂); FA－1004 电子分析天平(上海越平科学仪器有限公司) 等。NaCl(GR) 基准溶液(0.2 mol/L) ; $AgNO_3$(GR) 标准溶液(0.2 mol/L) ; KSCN (GR) 标准溶液(0.2 mol/L) ; 铁铵矾(AR) 指示剂(10%) ; 硝酸(AR) ; 甘油(AR) ; 实验用水为二次蒸馏水。

2) 实验原料　实验使用的样品详见相关文献[6],其中样品 NJ2 已被部分腐蚀(表 1) 。

表 1　MOC 样品中 T_{Cl}测定的平均值($n=3$,%)

Table 1　The average value of Cl^-content in the MOC samples

样品编号	MA	MB	MC	MD
ZZ1	–	6.26	6.25	6.35
ZZ2	6.50	6.49	6.50	6.62
NJ	9.18	9.10	9.15	9.24
NJ2	10.57	10.52	10.52	10.75
XM	6.87	6.87	6.86	6.96

2.2　实验方法

1) 分析样品制备　取 MOC 块状样品,粗碎至过 14 目标准筛并缩分至 100 g,除去玻璃纤维布;将粗碎样品置于玛瑙球磨罐中,单向球磨 80 min 后(频率 45.00 Hz,转速 580 r/min) ,样品全部通过 88 μm(180 目) 标准筛。制备好的粉末样品置于称量瓶中,密封防止碳化。

2) MOC 中 T_{Cl}的测定　分别取 1 g(精确到 0.000 1 g) 样品置于 150 mL 烧杯中,用 40 mL 体积比为 15/85 的硝酸浸取 20 min,过滤并洗涤,合并滤液和洗涤液得到待分析液。按照以下 4 种方法测定待分析液中的 Cl^-。

方法 A(MA) ,重量法测定 Cl^-。按照文献[12]测定待分析液中的 Cl^-含量。

方法 B(MB) ,标准 CNS14164[5]的滴定方法。取待分析液,按照文献[5]测定 Cl^-的含量。

方法 C(MC) ,用甘油保护 AgCl 沉淀。往待分析液中加入 $AgNO_3$ 标准溶液 20.00 mL,再滴加 2 mL 甘油,剧烈震摇,然后加入铁铵矾指示剂 2 mL,用 KSCN 标准溶液滴定至微红色为终点。

方法 D(MD) ,过滤分离 AgCl 沉淀。达到浸取时间后,往混合液中加入 $AgNO_3$ 标准溶液 20.00 mL 剧烈摇动,避光抽滤分离母液和沉淀,并用稀硝酸(体积比为 1/100) 洗涤烧杯和滤渣,合并洗涤液和母液即为待分析液。往该溶液中加入铁铵矾指示剂 2 mL,用 KSCN 标准溶液滴定至微红色为终点。

3　结果与讨论

4 种不同的方法测定 5 个 MOC 样品,测定的 T_{Cl}平均值见表 1,标准偏差和回收率见图 1,其中 ZZ1 未用重量法测定。根据平均值和标准偏差数据计算 4 种方法相互之间的 F 值和 t 值见表 2。

3.1　Method A(MA)

由表 1 数据可知,重量法(MA) 的测定值高于未分离 AgCl 沉淀的滴定法(MB 和 MC) ,而低于分离 AgCl 沉淀的滴定法(MD) 。由图 1 可知,MA 测定 MOC 样品中 Cl^-的标准偏差在 0.007 2% ~0.009 1%之间,平均值为0.008 1%;回收率在 99.42% ~100.03%之间,平均值为 99.83%。MA 的标准偏差和回收率明显优于其它方法。这是由于重量法测定 Cl^-时,不存在 AgCl 向 AgSCN 的转化,也不存在滴定过程中 AgCl 沉淀对 Ag^+的吸附[12]。

由于重量法的操作非常繁琐费时,因此并不适合用作测定 MOC 中 Cl^-的常规分析方法,而滴定分析方法具有操作简单、快速和分析结

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

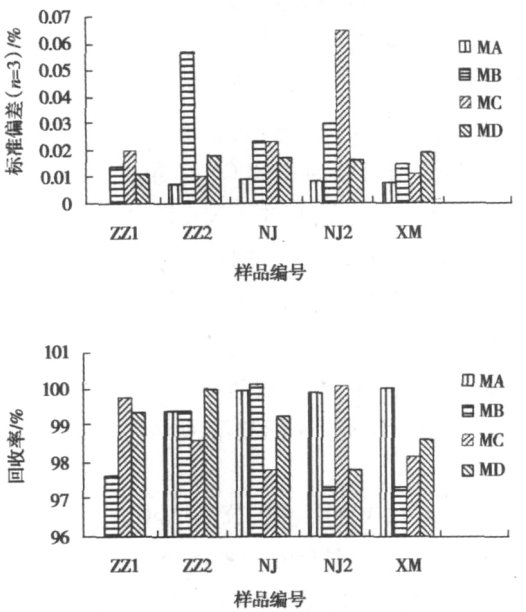

图1 测定 T_{Cl} 标准偏差和回收率

Fig. 1 Standard deviation and recovery rate for detecting T_{Cl} in MOC

果准确等特点。为了比较和评价滴定方法MOC测定中 T_{Cl} 的精密度和准确度,本文将以重量法(MA)的测定结果为基准,将其它方法的测定结果与之比较,并予以评价。各方法与MA测定结果之间的相对偏差见表3。

3.2 Method B(MB)

MB是现行标准CNS14164中滴定 Cl^- 的方法。由表2可见,MB和MA经 F 检验或 t 检验,仅测定样品XM不存在显著性差异,其它样品之间的测定值均存在显著性差异。由表3可见,MB与MA比较,T_{Cl} 测定值的相对偏差均为负值,其平均偏差为 -0.37%。由图1可知,MB测定 T_{Cl} 的标准偏差在0.014% ~0.057%之间,平均值为0.029%;回收率在97.35% ~100.14%之间,平均值为98.39%。MB测定 T_{Cl} 的标准偏差和平均值的波动范围均较大。在滴定分析过程中,MB受随机误差的影响比较大。

表2 不同测定步骤之间的 F 值和 t 值*

Table 2 The F values and t values between the different methods

比较条目	ZZ1		ZZ2		NJ		NJ2		XM	
	F 值	t 值	F 值	t 值	F 值	t 值	F 值	t 值	F 值	t 值
$C_{A,B}$	–	–	62.67^Y		6.24	4.92^Y	12.21^Y		3.80	0.45
$C_{A,C}$	–	–	1.97	0.57	6.51	1.52	59.38^Y		1.96	1.51
$C_{A,D}$	–	–	6.32	9.00^Y	3.65	4.05^Y	3.63	13.91^Y	5.91	5.83^Y
$C_{B,C}$	1.99	0.65	31.85^Y		1.04	2.54^Y	4.86	0.00	1.94	0.67
$C_{B,D}$	1.49	7.32^Y	9.92^Y		1.71	6.99^Y	3.36	9.61^Y	1.55	5.23^Y
$C_{C,D}$	2.96	6.49^Y	3.21	8.12^Y	1.78	4.05^Y	16.35^Y		3.02	6.39^Y

* $F_{crit(0,10,2,2)}=9.23$(双边检验),当 $F_{exp}>F_{crit}$,存在显著性差异,记为"Y";$t_{crit(0,10,4)}=2.13$(双边检验),当 $t_{exp}>t_{crit}$,存在显著性差异,记为"Y"。

Volhard法在返滴测定 Cl^- 的过程中,一方面在临近终点时AgCl沉淀向AgSCN沉淀转化而释放出 Cl^-,使滴定的终点滞后,导致滴定结果偏低,引起负误差;另一方面由于AgCl沉淀和AgSCN沉淀有强烈的吸附作用,会吸附溶液中的 Ag^+,使滴定终点提前,导致滴定结果偏高,引起正误差[8-9]。与重量法(MA)比较,没有分离AgCl沉淀的MB与MA之间存在显著性差异,产生负误差。这说明在未分离也未保护AgCl沉淀时,由沉淀转化产生的负误差要大于沉淀吸附产生的正误差。MB产生的误差主要源于滴定临近终点时AgCl沉淀向AgSCN沉淀转化。

表3 其它方法与MA测定结果的相对偏差

Table 3 The relative difference between MA and other methods

样品编号	MB	MC	MD
ZZ2	-0.15	0.00	1.81
NJ	-0.87	-0.33	0.65
NJ2	-0.47	-0.47	1.67
XM	0.00	-0.15	1.29
平均值	-0.37	-0.24	1.43

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

3.3　Method C(MC)

由表 2 可见,MC 与 MA 之间(C_{AC})的 $F_{exp} < F_{crit}$,进一步经 t 检验有 $t_{exp} < t_{crit}$,标准偏差和平均值之间均不存在显著性差异;MC 与 MB 之间(C_{BC}),仅 ZZ2 的 $F_{exp} > F_{crit}$,其余样品经 t 检验有 $t_{exp} < t_{crit}$,都不存在显著性差异。因此可认为 MC 与 MA 之间和 MC 与 MB 之间都不存在显著性差异。由表 3 可见,MC 与 MA 比较,相对偏差均为负值,平均偏差为 -0.24%,小于 MB 的相对偏差。由图 1 可知,MC 测定 T_{Cl}的标准偏差在 0.010% ~0.065% 之间,平均值为 0.026%;回收率在 97.83% ~100.12% 之间,平均值为 98.90%。MC 测定 T_{Cl}的平均标准偏差和平均回收率均优于 MB,MC 受随机误差的影响小于 MB。

MC 在滴定过程中,甘油吸附在 AgCl 沉淀的表面,一方面阻止 AgCl 沉淀向 AgSCN 沉淀转化;另一方面改变了沉淀表面的电荷性质,使表面趋于中性,减少了沉淀对 Ag^+ 的吸附。因此,MC 的测定结果更接近于真实值,其与 MA 的测定值之间无显著性差异。加入甘油对 AgCl 保护后,MC 的测定结果优于 MB,提高了测定 MOC 中 T_{Cl}的准确度和精密度。因此,MC 可替代 MB,用作标准 CN14164 滴定 Cl^- 的方法。

3.4　Method D(MD)

由表 1 可见,4 种不同方法中 MD 测定 T_{Cl} 的平均值最大。由表 2 可见,MD 与 MA 之间(C_{AD})的 $F_{exp} < F_{crit}$,且经 t 检验有 $t_{exp} > t_{crit}$。平均值之间均存在显著性差异,2 组测定值的差异由系统误差引起;而 MD 与 MB 之间(C_{BD})和 MD 与 MC 之间(C_{CD}),经 F 检验和 t 检验有 $F_{exp} > F_{crit}$或 $t_{exp} > t_{crit}$,测定值之间都存在显著性差异。由表 3 可见,MD 与 MA 比较,相对偏差均为正值,平均值为 1.43%。由图 1 可知,MD 测定 T_{Cl}的标准偏差在 0.011% ~0.019% 之间,平均值为 0.016%;回收率在 97.82% ~100.00% 之间,平均值为 99.03%。MD 测定 T_{Cl}的平均标准偏差和平均回收率仅次于 MA,优于 MB 和 MC。

MD 在滴定 Cl^- 之前,已将 AgCl 沉淀过滤分离。由于 AgCl 沉淀有强烈的吸附作用,在过滤之前以及过滤过程中,AgCl 沉淀会吸附溶液中过量的 Ag^+。被吸附的 Ag^+ 随 AgCl 沉淀一起抽滤分离,减少了被测定溶液中的 Ag^+,产生正误差。过滤分离沉淀后,滴定体系中的沉淀量减少,降低了操作过程中随机误差的影响,但该操作存在较大的系统误差。因此,MD 不适合用作标准方法的测定步骤。

3.5　CNS14164 方法的适应性

图 1 中,4 种方法测定样品 NJ2 的平均标准偏差和平均回收率分别为 0.030% 和 98.80%,在被测试的 5 个样品中其平均标准偏差最大、平均回收率最低。由于样品 NJ2 被腐蚀,腐朽的木屑经硝酸浸取处理后,其浸取液为黄色,影响滴定终点的判定。因此,对于 MOC 的耐久性和耐候性实验中经过喷淋循环实验的样品、碳化实验的样品或耐久性调查中收集到的已损失强度的含木屑 MOC 样品,需要进行 T_{Cl} 含量分析时,不适合用 CNS14164 原方法和改进后的方法分析。

4　结　论

Volhard 法滴定 MOC 中的 Cl^- 时,对 AgCl 沉淀采取不同的措施,得到如下结论。

1) 不分离也不保护滴定体系中的 AgCl 沉淀时(MB),滴定误差主要源于滴定临近终点时 AgCl 沉淀向 AgSCN 沉淀转化。

2) 用甘油保护 AgCl 沉淀时(MC),甘油能防止沉淀转化并减少沉淀对 Ag^+ 的吸附,滴定过程中受到的随机误差影响较小,该方法可替代标准 CN14164[5] 中滴定 Cl^- 的方法。

3) 过滤分离 AgCl 沉淀时(MD),被吸附的 Ag^+ 随 AgCl 沉淀过滤分离,引起较大的系统误差。

4) CNS14164 原方法和改进后的方法均不适用于被腐蚀的含木屑 MOC 样品。

参考文献:

[1]　Sorrel S. On a new magnesium cement [J]. Comptes Rendus-Academie des sciences, 1867(65): 102 - 104.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[2] Sorrell C A, Armstrong C R. Reactions and equilibria in magnesium oxychloride cements [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1976, 59(1-2): 51-54.

[3] Maravelaki-Kalaitzaki P, Moraitou G. Sorel's cement mortars: decay susceptibility and effect on pentelic marble [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(12): 1929-1935.

[4] 李颖,余红发,董金美,等. 氯氧镁胶凝材料吸潮返卤泛霜的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2010,29(4):858-865.

[5] CNS14164. 氧化镁板[S].

[6] 李颖,余红发,王梅娟,等. 氯氧镁胶凝材料中总氯离子的测定:(Ⅰ)预处理方法[J]. 盐湖研究,2011,19(3):37-42.

[7] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 第2版. 北京:科学出版社,1988.

[8] 武汉大学. 分析化学[M]. 第4版. 北京:高等教育出版社,2000.

[9] 华中师范大学,等. 分析化学(上册)[M]. 第2版. 北京:高等教育出版社,1995.

[10] Muralidharan S, Vedalakshmi R, Saraswathi V, *et al*. Studies on the aspects of chloride ion determination in different types of concrete under macro-cell corrosion conditions [J]. Building and Environment, 2005, 40(9): 1275-1281.

[11] 张维凡. 常用化学危险品安全手册,第1~2卷[M]. 北京:中国医药科技出版社,1992.

[12] Kolthoff I M, Samdell E B, Meeham E J, *et al*. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis [M]. The fourth Edition. Toronto: The Macmillan company, 1969: 580-587.

Method of Detecting Chloride Ion in Magnesium Oxychloride Cement

LI Ying[1,3], YU Hong-fa[1,2], DONG Jin-mei[1], WANG Mei-juan[1,3]

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*; 2. *Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing*, 210016, *China*: 3. *The Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100049, *China*)

Abstract: Chloride ion(Cl^-) content is one of the key indicators of deliquescence, dehalogenation and efflorescence in the Magnesium Oxychloride Cement(MOC). In this work, the Cl^- content in MOC was detecting by four methods: gravimetric method and volhard method for no-isolating and no-filtering, isolating by glycerol and filtering of AgCl. Comparisons of results obtained by the three different methods of volhard method with those obtained by the gravimetric method of Cl^- were carried out for five MOC specimens from factory. As it turned out, the no-isolating and no-filtering method had the worst precision and accuracy, the isolating method had the smallest relative error which would take the place of the titrimetric method in standard of CNS 14164, the filtering method had the largest relative error because of the system error.

Key words: Magnesium oxychloride cement(MOC); Chloride ion(Cl^-); Volhard method; Determination

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net