

文章编号:1007-9629(2022)08-0877-08

电导率法测定氯氧镁水泥中醇可抽提氯离子含量

彭嘉伟, 邓德华, 刘赞群*

(中南大学土木工程学院, 湖南长沙 410075)

摘要:将氯氧镁水泥硬化浆体中除结晶氯化物以外的含氯相统称为醇可抽提氯化物,其含量可由电导率法测定的醇可抽提氯离子含量来表征,以作为氯氧镁水泥及其工业制品性能与品质的评价指标.基于物理化学原理和大量试验,建立了氯离子浓度在 0.001 0~0.144 0 mol/L 范围内时,氯化镁无水乙醇溶液的电导率与氯离子浓度之间的数学关系,并提出了电导率法测定醇可抽提氯离子含量的相关参数和试验步骤.对比电导率法和汞量法的测试结果可以发现,电导率法能精确测定氯氧镁水泥硬化浆体及其工业制品中的醇可抽提氯离子含量,且该方法测试结果可靠、操作简便.

关键词:氯氧镁水泥;菱镁制品;电导率;氯离子;测试方法

中图分类号:TU528.01

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2022.08.015

Determination of Alcohol Leachable Chloride Ion Content of Magnesium Oxychloride Cement by Conductivity Method

PENG Jiawei, DENG Dehua, LIU Zanqun*

(School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China)

Abstract: The chloride-containing phases other than crystalline oxychloride in magnesium oxychloride cement (MOC) is proposed as alcohol leachable chloride, which can be used as an evaluation index of the properties and quality of magnesium oxychloride cement and its industrial products. Alcohol leachable chloride ion content (ALC) can be determined by conductivity method. Based on the principle of physical chemistry and a large number of experiments, the mathematical relationship between the conductivity of the magnesium chloride-anhydrous ethanol solution and the concentration of chloride ion in the range of 0.001 0–0.144 0 mol/L was established, and the associated parameters and specific test procedures of the conductivity method were proposed. By comparison of the test results of conductivity method and mercurimetric method, it can be shown that the conductivity method can be applied to accurately determine ALC of the hardened magnesium oxychloride cement paste and its industrial products. Conductivity method has the advantages of accurate results and simple operation.

Key words: magnesium oxychloride cement; magnesite product; conductivity; chloride ion; test method

氯氧镁水泥(MOC)是由活性 MgO、MgCl₂水溶液混合而成的镁质胶凝材料^[1].在潮湿环境中,硬化浆体中的凝胶相和残留氯化物易使 MOC 发生吸潮返卤现象,导致菱镁制品表面淌水、泛霜、强度下降^[2-3]等,继而影响其性能和使用功能.

要根治菱镁制品的吸潮返卤等不良现象,不仅要

加深对其发生机理的认识,还要建立科学精确的评价指标和检测方法.MOC 硬化浆体中存在的凝胶相和残留氯化物是引起吸潮返卤的根本原因,文献[4]将除结晶氯化物以外的含氯相统称为醇可抽提氯化物,可用无水乙醇将其与氯化镁晶体 5 相和 3 相抽离,然后采用化学方法分析抽提液中的醇可抽提氯离

收稿日期:2021-06-08; 修订日期:2021-09-06

第一作者:彭嘉伟(1996—),男,湖南长沙人,中南大学硕士生. E-mail: pengjiawei@csu.edu.cn

通讯作者:刘赞群(1975—),男,湖南双峰人,中南大学教授,博士生导师,博士. E-mail: zanqun.liu@csu.edu.cn

子含量,以表征醇可抽提氯化物含量.试验证明减少或消除醇可抽提氯化物有利于根治吸潮返卤现象,并显著提高MOC强度.因此,醇可抽提氯离子含量可用作菱镁制品是否易发生吸潮返卤现象的表征量,及其性能和质量的评价指标.另外,凝胶相是氯化镁晶体形成的前驱体^[5],精确测试醇可抽提氯离子含量变化,对研究MOC浆体反应进程具有重要意义.

MOC硬化浆体中的非晶态氯化物能够全部被无水乙醇抽提出来,同时无水乙醇对各种结晶相的含量无影响,这是以醇可抽提氯离子含量作为MOC性能与质量评价指标的前提条件,需要试验验证.此外,通常选用银量法^[6]和汞量法^[4]定量测定水和无水乙醇等溶液中的可溶氯离子含量,汞量法在精确度、浓度测量范围、指示剂等方面均优于银量法^[7-8],但其对操作准确度要求较高,且含汞废液具有污染性,不适合作为常规测试方法.

电导率是物体传导电流的能力,在一定浓度范围内,强电解质溶液的电导率与其离子浓度成正相关关系.电导率的测量具有操作简单、结果可靠、可连续测量等优点.因此,本文探索采用电导率法测定无水乙醇抽提液中的氯离子含量,确立一个简便的醇可抽提氯离子含量测试方法,并通过与汞量法对比,验证电导率法测试结果的精确性.

1 试验

1.1 原材料及配合比

采用天津光复精细化工研究所的氧化镁(标称MgO含量¹⁾不低于98.0%)、天津科密欧化学试剂公司的氯化镁(标称MgCl₂·6H₂O含量不低于98.0%)和超纯水(最小电阻率为18.2 MΩ/cm)作为原材料,配制MOC浆体试样,其配合比见表1.抽提所用的无水乙醇购自天津恒兴试剂公司(标称CH₃CH₂OH含量不低于99.7%).上述化合物均为分析纯试剂.

表1 氯氧镁水泥浆体试样的配合比
Table 1 Mix proportion of MOC paste specimens

No.	$n(\text{MgO}):n(\text{MgCl}_2):n(\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{MgO})/\text{g}$	$m(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$
M-1	5:1:17	40.00	40.35	39.33
M-2	3:1:15	40.00	67.25	53.64
M-3	2:1:11	40.00	100.88	44.70

采用辽宁海城的轻烧菱镁粉(XRD定量分析和水热法测得其活性MgO含量为64.97%)、天津长芦海晶集团的卤片(MgCl₂含量为46.03%)和自来水作

为工业原料,采用磷酸试剂(标称H₃PO₄含量不低于85%)作为改性材料,采用金尾矿粉(主要成分为SiO₂,粒径小于250 μm)作为填料,配制MOC工业制品试样,其配合比见表2.

表2 氯氧镁水泥工业制品试样的配合比
Table 2 Mix proportion of MOC industrial product specimens

No.	Light-burned magnesium oxide	Halogen slices	H ₂ O	H ₃ PO ₄	Tailings powder
M-4	90.20	95.10	50.18	0.86	182.35
M-5	90.30	95.23	50.15	2.18	183.35
M-6	90.28	95.29	50.20	3.14	183.48

1.2 试样制备

将称量的氯化镁试剂(或卤片)和磷酸(如需要)加入盛有超纯水(或自来水)的烧杯中,然后再加入称量的氧化镁试剂(或轻烧菱镁粉),搅拌1 min后再加入填料(如需要),并将转速增大到800 r/min,搅拌2 min.将搅拌均匀的浆体浇注到尺寸为20 mm×20 mm×20 mm的钢制模具中,表面覆盖聚脂薄膜防止水分蒸发,室温下放置24 h后脱模,得到MOC浆体试样以及MOC工业制品试样.将这些试样分别放入塑料袋中,置于温度(25±2)℃、相对湿度(65±3)%的养护箱中养护14 d.

养护结束后,在各组试样中分别取10个试件,用小刀刮去表面油层后粗碎至可过1 400 μm标准筛,然后放入粉碎机进一步破碎至粉末状,并连续过300、150、80 μm的标准筛,将其分为0~80 μm、80~150 μm、150~300 μm这3个粒径范围,粉末的粒度分布如图1所示.

1.3 无水乙醇抽提

分别精确称量3 g各组粉末试样,放入盛有无水乙醇的带塞锥形瓶中,设置无水乙醇与试样的液固比为40 mL/g或100 mL/g.锥形瓶在磁力搅拌器上连续搅拌24 h,转速固定为1 000 r/min,然后将悬浊液抽滤,分离固、液相.采用原子吸收法和汞量法分别测定液相的镁离子和氯离子含量,每克MOC硬化浆体中的氯离子含量定义为醇可抽提氯离子含量(ALC, mg/g);固相在35℃的真空干燥箱中干燥至恒重后,精确称其质量.

1.4 XRD测试与热分析

对无水乙醇抽提前后的M-1、M-2、M-3组固相粉末分别进行X射线衍射(XRD)和热重-热重微分

1)文中涉及的含量、组成等除特别说明外均为质量分数.

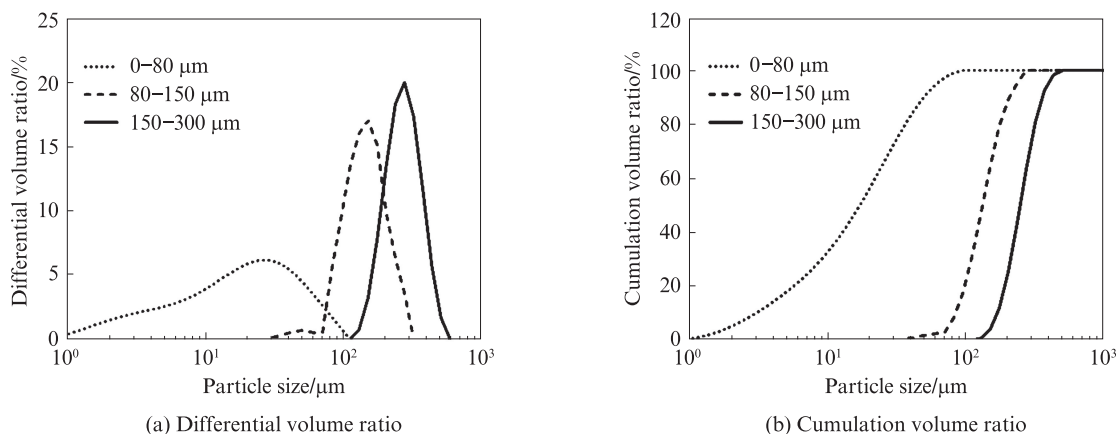


图1 粉末的粒度分布
Fig. 1 Particle size distribution of powder

分析(TG-DTG)测试,以确定其物相组成与变化. XRD测试采用德国Bruker公司的D8-Advance型X射线衍射仪,步长为0.01°,扫描角度范围为5°~65°,速率为2(°)/s.XRD样品中掺加20%质量分数的ZnO作为内标物,采用Highscore Plus软件和Rietveld精修方法对测试结果进行物相定量分析.

TG/DTG测试采用德国耐驰公司生产的STA449C型综合热分析仪,样品质量约为20 mg,Ar气氛,测试温度范围为35~1 050 °C,升温速率为10 °C/min.

1.5 电导率法相关试验

1.5.1 测定氯化镁试剂的MgCl₂·6H₂O含量

试验用氯化镁试剂的标称MgCl₂·6H₂O含量不低于98.0%,为了使试验结果更精准,依照GB/T 13025.6—2012《制盐工业通用试验方法 钙和镁的测定》,用EDTA标准溶液测定氯化镁试剂的实际纯度.将2 g氯化镁试剂溶于1 L超纯水中,配成浓度约为0.01 mol/L的MgCl₂水溶液.取25 mL的MgCl₂水溶液作为试样,用浓度0.015 09 mol/L的EDTA标准溶液滴定试样中的镁离子含量,平行滴定3次,结果取平均值,根据式(1)计算氯化镁试剂中的MgCl₂·6H₂O实际含量.

$$w = \frac{0.015\ 09 \times V \times 1 \times 203.3}{25 \times 2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:w表示氯化镁试剂中的MgCl₂·6H₂O实际含量,%;V表示滴定25 mL的MgCl₂水溶液所消耗的EDTA标准溶液体积,mL.

3次平行滴定所用EDTA标准溶液体积分别为15.96、15.86、15.92 mL,平均值为15.91 mL,根据式(1)计算得出氯化镁试剂中MgCl₂·6H₂O实际含量为97.61%.

1.5.2 配制溶液试样

在(25±2) °C室内环境中,将不同质量的氯化镁试剂溶于盛有无水乙醇的烧瓶中,并用250 mL容量瓶定容,制得14个MgCl₂无水乙醇溶液试样.根据式(2)计算各试样的氯离子浓度C,结果列于表3中.

$$C = \frac{m_1 \times w \times 2}{203.3 \times 0.25} \quad (2)$$

式中:m₁表示称量的氯化镁试剂的质量,g.

1.5.3 测定溶液试样的电导率

取200 mL的MgCl₂无水乙醇溶液试样,用上海雷磁科学仪器公司的DDSJ-308F型电导率仪测定溶液试样的电导率κ.每个试样分别重复测量4次,结果取平均值,见表3.采用最小二乘法线性拟合MgCl₂无水乙醇溶液的电导率与其氯离子浓度之间的关系.

表3 各溶液试样的氯化镁质量、氯离子浓度及电导率

Table 3 Magnesium chloride mass, chloride concentration and conductivity of solution samples

Sample	m ₁ /g	C/(mol·L ⁻¹)	κ/(μS·cm ⁻¹)	Sample	m ₁ /g	C/(mol·L ⁻¹)	κ/(μS·cm ⁻¹)
A-1	0.025 0	0.001 0	38.00	A-8	1.250 0	0.048 0	438.25
A-2	0.075 0	0.002 9	63.75	A-9	1.750 0	0.067 2	562.25
A-3	0.125 0	0.004 8	89.50	A-10	2.000 0	0.076 8	613.75
A-4	0.175 0	0.006 7	110.50	A-11	2.500 0	0.096 0	702.50
A-5	0.250 0	0.009 6	137.00	A-12	3.000 0	0.115 2	850.50
A-6	0.500 0	0.019 2	234.75	A-13	3.250 0	0.124 8	884.50
A-7	1.000 0	0.038 4	358.50	A-14	3.750 0	0.144 0	993.75

1.5.4 测定醇可抽提氯离子含量

M-1至M-6组粉末试样在无水乙醇中抽提结束后,用电导率仪分别测定其在悬浊液状态时的电导率和抽滤之后液相的电导率.将电导率值代入1.5.3中拟合的对应回归方程中,求出粉末试样的醇可抽提氯离子含量,并与汞量法的测试结果进行对比分析.

2 结果与讨论

2.1 无水乙醇抽提方法的可行性验证

要验证用无水乙醇抽提方法定量分析MOC硬化浆体中非晶态氯化物含量的可行性,就必须证明以下2点:(1)MOC中的非晶态氯化物被全部溶出;(2)无水乙醇抽提过程对MOC中的结晶氯化物无影响.按照1.3所示步骤,对M-1至M-3组粉末试样进

行无水乙醇抽提试验.在25℃下, $MgCl_2$ 在无水乙醇中的溶解度较小,每100 mL仅为7.4 g,为确保非晶态氯化物全部溶出,设置粉末试样的粒径范围为0~80 μm ,抽提时间为24 h,液固比为100 mL/g.

图2显示了XRD定性分析M-1~M-3组粉末试样在无水乙醇抽提(AL)前后的各物相组成.由图2可见,抽提前后5相、3相、 $Mg(OH)_2$ 和MgO等晶相的主要衍射峰保持不变,且衍射峰强度均有增加,这说明无水乙醇对氯化物晶体无影响.值得注意的是,3组试样的XRD图谱中均没有观察到残留氯化镁晶体的衍射峰,而且MgO与 $MgCl_2$ 的摩尔比小于3;凝胶相含量较多的M-3组试样的XRD图谱中也没有出现氯化镁晶体的衍射峰,因此,粉末试样中被无水乙醇溶出的主要是非晶态氯化物.

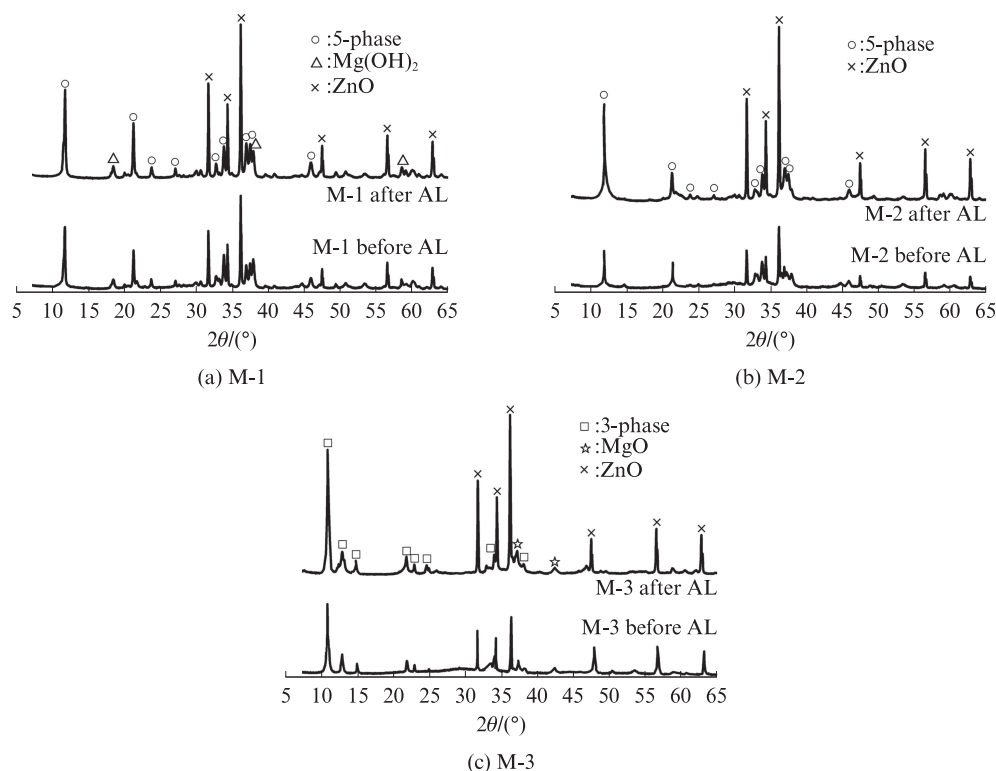


图2 粉末试样的XRD图谱
Fig. 2 XRD patterns of powder specimens

图3显示了M-1~M-3组粉末试样在无水乙醇抽提前后的TG-DTG曲线.由图3可见:各组试样在抽提之后的DTG曲线吸热峰均与各晶相的理论吸热峰位置相吻合,前3个吸热峰(120、160、200℃左右)对应了5相或3相的部分结晶水脱去,直至250℃后完全脱水形成 $Mg_3(OH)_5Cl$ 或 $Mg_2(OH)_3Cl$,对应TG曲线上出现的第1个台阶^[9-10];而抽提之前的DTG曲线在70~90℃时就出现了第1个吸热峰,表征凝胶相的吸附水脱去;相比于氯化镁晶体中键合的结晶

水,脱去依靠分子间作用力相连的吸附水所需的温度更低,因此抽提前小于250℃的吸热峰位置相较于抽提后向左偏移;抽提前后的DTG曲线第4、5个吸热峰(330、450℃左右)位置基本保持一致,没有新的吸热峰出现,说明MOC在无水乙醇中不会产生新的结晶产物.

各组试样在抽提前后的物相组成如表4所示,其中XRD数据均为剔除内标物ZnO后换算得出的结果.由表4可以看出,各组试样通过XRD测定的各物

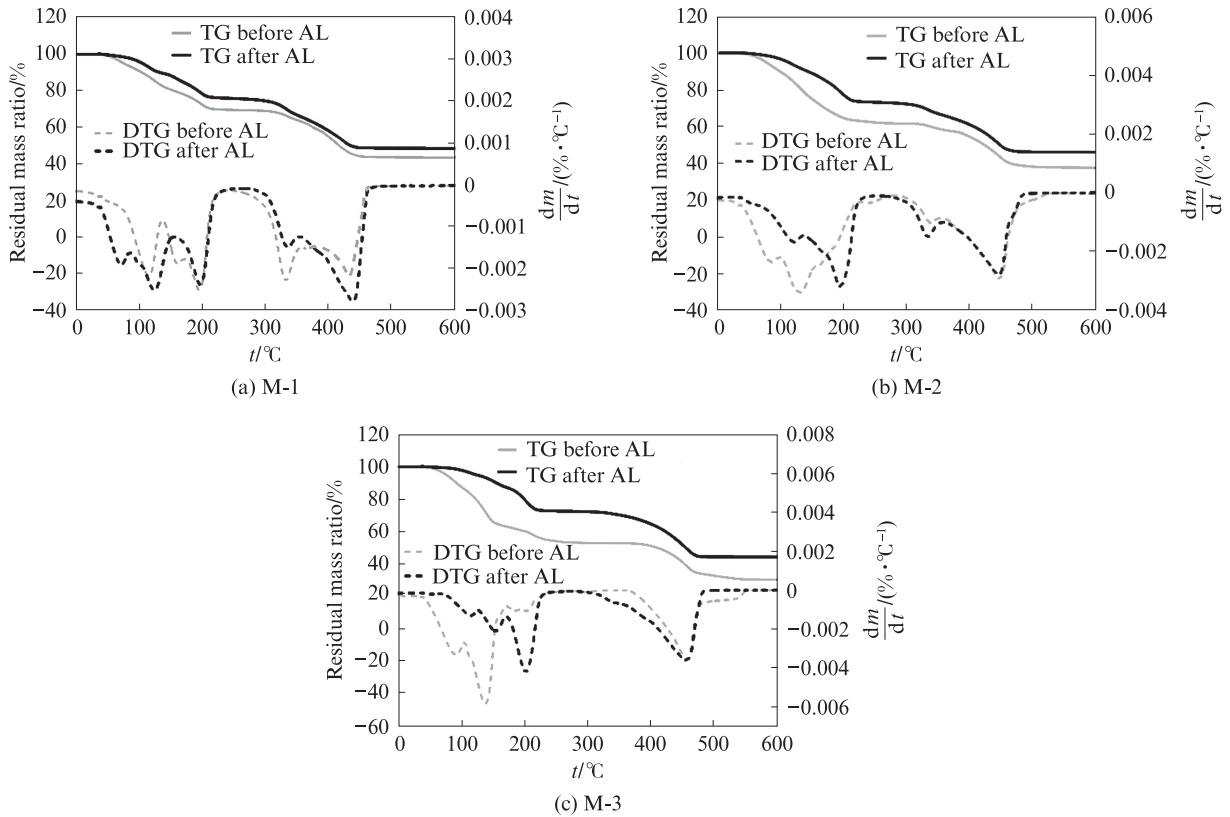


图3 粉末试样的TG-DTG曲线
Fig. 3 TG-DTG curves of powder specimens

相含量基本相同,而经无水乙醇抽提后的非晶相含量均接近于零,说明无水乙醇可将MOC硬化浆体中的非晶态氯氧化物全部溶出.而对比表4中各组试样在无水乙醇抽提前后的晶相含量变化,发现晶相含量在抽提后增大,这是因为非晶相溶出后,晶相的相对占比增大.但各晶相含量之间的比例在抽提前后基本不变,M-1组中5相和Mg(OH)₂含量之比保持在8左右,M-3组中3相和MgO含量之比保持在18左右,说明各种晶相在无水乙醇中不会减少或相互转变.

表4 粉末试样在抽提前后的物相组成
Table 4 Phase contents of powder specimens before and after alcohol leaching

Phase	w/%					
	M-1		M-2		M-3	
	Before AL	After AL	Before AL	After AL	Before AL	After AL
5-phase	82.31	88.57	86.37	99.25	0	0
3-phase	0	0	0	0	75.96	93.94
Mg(OH) ₂	9.68	10.45	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	4.16	4.96
Amorphous	8.01	0.98	13.63	0.75	19.88	1.10

粉末试样在无水乙醇抽提前后的质量 m_2 变化进一步验证了无水乙醇只会改变MOC硬化浆体中的

非晶相氯氧化物含量,该数据列于表5.抽提前后的质量差 Δm_2 即为抽提出的非晶相含量,其与表4中XRD测定的非晶相氯氧化物含量相差在4%以内,说明无水乙醇抽提出的物相只有非晶相氯氧化物,不损害氯氧化镁晶体.综上所述,无水乙醇可作为抽提MOC硬化浆体中非晶态氯氧化物的溶剂.

表5 粉末试样在抽提前后的质量变化
Table 5 Quality changes of powder specimens before and after alcohol leaching

No.	m_2 before AL/g	m_2 after AL/g	Δm_2 /g	$w(\text{amorphous})/\%$	Error/%
M-1	3.000 0	2.720 3	0.279 7	9.32	1.31
M-2	3.000 0	2.493 7	0.506 3	16.88	3.25
M-3	3.000 0	2.351 8	0.648 2	21.61	1.73

2.2 溶液电导率与Cl⁻离子浓度的关系

M-1至M-3组粉末试样无水乙醇抽提液中的Mg²⁺、Cl⁻物质的量及摩尔比如表6所示.由表6可见,MOC硬化浆体中的非晶态氯氧化物溶解在无水乙醇中后,所解离出的Mg²⁺与Cl⁻摩尔比基本在1:2左右,可近似看做MgCl₂溶于无水乙醇.因此本节将氯化镁试剂溶于无水乙醇,以溶液的电导率与Cl⁻浓度之间的变化关系作为电导率法的计算标准.

表6 粉末试样无水乙醇抽提液中的 Mg^{2+} 、 Cl^- 物质的量及摩尔比
Table 6 Mg^{2+} , Cl^- content and molar ratio of the leachate of powder specimens

No.	$n(Mg^{2+})/mol$	$n(Cl^-)/mol$	$n(Mg^{2+}):n(Cl^-)$
M-1	0.022	0.042	1:1.91
M-2	0.045	0.084	1:1.87
M-3	0.074	0.137	1:1.85

$$\begin{cases} \kappa = 11496.8941C + 30.3422, & R^2 = 0.9943, 0.0010 \text{ mol/L} \leq C < 0.0192 \text{ mol/L} \\ \kappa = 6072.9384C + 133.9726, & R^2 = 0.9979, 0.0192 \text{ mol/L} \leq C \leq 0.1440 \text{ mol/L} \end{cases} \quad (3)$$

式(3)表明,在 $0.0010 \text{ mol/L} \leq C < 0.0192 \text{ mol/L}$ 区间, κ - C 直线斜率较大,而在 $0.0192 \text{ mol/L} \leq C \leq 0.1440 \text{ mol/L}$ 区间, κ - C 直线斜率较小,前者几乎是后者的2倍,这是无水乙醇溶液中离子缔合的结果.无水乙醇的极性比超纯水弱,使 $MgCl_2$ 离解为自由离子 Mg^{2+} 和 Cl^- 的能力也较弱,自由离子也可能重新缔合成离子对^[11],亦即 $MgCl_2$ 的离解度降低.缔合离子对主要以 $[Mg-Cl]^-$ 形式存在,其导电性比2个自由离子 (Mg^{2+} 、 Cl^-) 要小.因此,随着 $MgCl_2$ 无水乙醇溶液浓度的升高, $MgCl_2$ 的分子数量增加,自由离子间距减小,阴、阳离子缔合加剧,电导率增长速率因缔合离子对的形成而减缓^[12]. $MgCl_2$ 无水乙醇溶液浓度越低,其离子缔合作用越小,电导率越能表征溶液中自由氯离子浓度 C .

综上,当无水乙醇抽提液中氯离子浓度在 $0.0010 \text{ mol/L} \leq C < 0.0192 \text{ mol/L}$ 范围内时,采用电导率法能更精确地测定无水乙醇抽提液中自由氯离子浓度 C .

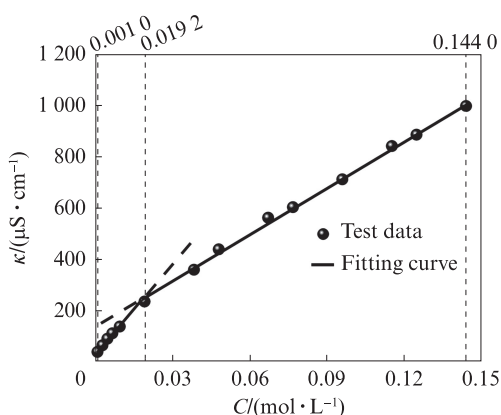


图4 电导率-氯离子浓度拟合曲线

Fig. 4 Fiting curve of conductivity- Cl^- concentration

2.3 电导率法在氯氧镁水泥中的应用

2.3.1 电导率法与汞量法的测试结果比较

电导率法(con)与汞量法(mer)对各组粉末试样中醇可抽提氯离子(ALC)含量的测试结果列于表7,

根据表3中的数据,在 $0.0010 \sim 0.1440 \text{ mol/L}$ 的氯离子浓度范围内,由最小二乘法 ($y=ax+b$) 拟合的各 $MgCl_2$ 无水乙醇溶液试样电导率 κ 随氯离子浓度 C 的变化曲线如图4所示.由图4可以看出,随着 $MgCl_2$ 无水乙醇溶液中氯离子浓度的增加,其电导率呈线性增大趋势,说明溶液试样中 $MgCl_2$ 离解形成导电离子.但在氯离子浓度为 0.0192 mol/L 时出现1个拐点,形成2条不同斜率的直线,其线性回归方程如式(3)所示.

抽提时间为24 h,粒径范围为 $0 \sim 80 \mu\text{m}$,液固比为 100 mL/g .从表7可以看出,电导率法与汞量法的测试结果十分吻合,相对误差均小于7%,说明电导率法可准确测定MOC硬化浆体及其工业制品中的醇可抽提氯离子含量.

同时试验发现,粉末试样在无水乙醇抽提后,其无水乙醇悬浊液的电导率与抽滤后无水乙醇溶液的电导率之差值小于 $2 \mu\text{S/cm}$,说明分散在无水乙醇抽提液中的固体颗粒对液相电导率没有影响,因此,电导率法无需抽滤就可直接测试.相比之下,用汞量法测定醇可抽提氯离子含量时,则必须通过抽滤来分离固液相,以排除5相、3相中的结晶 Cl^- 对测试结果的影响.因此,电导率法能简化操作步骤,提高测试结果的精确度.

表7 电导率法与汞量法测定的醇可抽提氯离子含量
Table 7 ALC determined by conductivity method and mercurimetry method

No.	$\kappa/(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$C/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	ALC/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)		Error/%
			Con	Mer	
M-1	76.10	0.0040	14.1290	14.9100	5.2378
M-2	130.20	0.0087	30.8340	29.8200	3.4004
M-3	197.20	0.0145	51.5222	48.6350	5.9364
M-4	61.50	0.0027	28.8626	30.8850	6.5481
M-5	98.00	0.0059	62.6739	59.6400	5.0871
M-6	108.75	0.0068	72.6321	73.4850	1.1607

2.3.2 关键参数优化

将不同粒径 ($0 \sim 80 \mu\text{m}$ 、 $80 \sim 150 \mu\text{m}$ 和 $150 \sim 300 \mu\text{m}$) 的M-2组粉末试样用无水乙醇连续抽提,同时用电导率仪实时测量电导率变化,并通过式(3)转化为醇可抽提氯离子含量随抽提时间的变化关系,如图5所示.由图5可以看出,无水乙醇抽提的动力学过程主要包括:(1)开始时,无水乙醇抽提液中的氯离子含量随时间迅速增加,1 h之内可抽提出总含量的70%~80%;(2)之后抽提速率迅速减小,约12 h后逐渐降为零,氯离子含量不再增加,说明非晶相氯

氧化物已被无水乙醇全部抽提出来.另外,粉末试样的粒径越小,无水乙醇抽提速率越快,氯离子被完全抽提所需时间也越短.

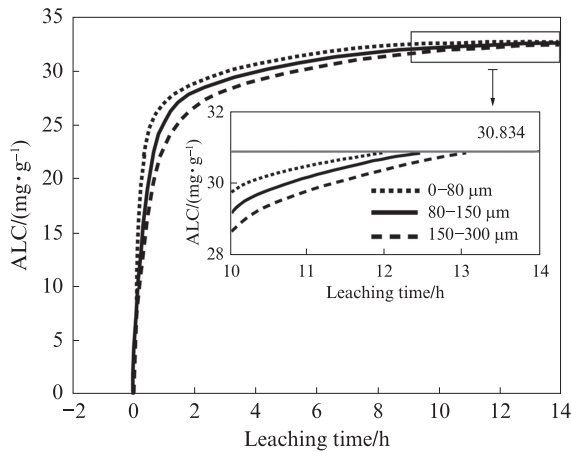


图5 M-2组粉末试样的醇可抽提氯离子含量随抽提时间的变化
Fig. 5 Changes of ALC with leaching time in M-2 powder specimen

对M-1、M-3组粉末试样进行相同试验,结果表明,各组粉末试样中浸出的氯离子浓度变化趋势基本一致.氯氧镁水泥硬化浆体中醇可抽提氯离子含量越高,被无水乙醇完全抽提所需时间也越长,M-1、M-2和M-3组粉末试样完全抽提分别需要7、12、14 h左右.因此,为了保证粉末试样中的醇可抽提氯化物被完全抽提,以提高电导率法的测试精度,确定粉末试样粒径宜小于80 μm,粉末在无水乙醇中浸泡24 h后,再测试抽提液的电导率.

汞量法与不同液固比下电导率法对M-1至M-3组粉末试样中醇可抽提氯离子含量的测试结果如图6所示.由图6可以看出:当悬浊液的液固比为40 mL/g

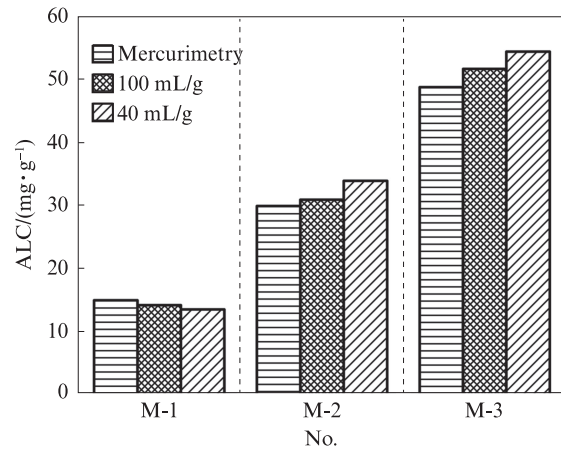


图6 不同液固比下的醇可抽提氯离子含量
Fig. 6 ALC in different liquid-solid ratios

时,电导率法与汞量法的测试值偏差较大;而液固比为100 mL/g时,2种方法的测试值偏差较小.这是因为当液固比较小时,液相中的氯离子浓度较高,离子缔合效应导致电导率法的测试结果精确度降低.液固比为40 mL/g时,电导率法测定的M-2、M-3组粉末试样的无水乙醇抽提液中氯离子浓度分别为0.023 8、0.038 2 mol/L,均超出了优化的浓度范围(0.001 0~0.019 2 mol/L),并且这2组测试结果的相对误差也超过了10%.可见,当液固比较小时,电导率法的测试结果将有较大误差.因此设置电导率法中的液固比为100 mL/g.

综上所述,采用汞量法^[13]和电导率法测定MOC中醇可抽提氯离子含量的主要操作步骤分别列于表8中.由表8可见,电导率法的测量结果可以达到汞量法的精确度,但操作比汞量法简单快捷,可以即时监控无水乙醇溶液中的氯离子浓度变化,为MOC反应进程和菱镁制品的吸潮返卤性能提供研究与测试方法.

表8 电导率法与汞量法的试验步骤对比

Table 8 Comparison of test procedures of conductivity method and mercurimetric method

Test procedure	Conductivity method	Mercurimetric method
Prepare standard solution	• Need not	• Prepare mercury nitrate titration solution with appropriate concentration
Alcohol leaching	• Prepare MOC powder sample with particle size below 80 μm, then continuously stir the ethanol-powder suspension with the liquid-to-solid ratio of 100 mL/g in a magnetic stirrer for 24 h	
Extract leachate	• Need not	• Filter the suspension to obtain the leachate
Measurement	• Directly measure the conductivity of suspension with a conductivity meter	• Titrate the leachate to purplish red color with the mercury nitrate titration solution (add diphenylcarbazone indicator into the leachate in advance)
Calculate ALC	• Substitute the conductivity result into the relevant formula	• Substitute the consumed volume of mercury nitrate solution into the relevant formula

3 结论

(1)无水乙醇可将氯氧镁水泥硬化浆体中的

非晶相氯氧化物全部抽提出来,而且对氯氧化镁晶相——5相、3相、Mg(OH)₂和MgO均无损害.

(2)在0.001 0~0.144 0 mol/L范围内,MgCl₂无

水乙醇溶液的电导率与氯离子浓度呈双线性关系,而离子缔合作用的存在使得电导率法的精确测试范围为0.001 0~0.019 2 mol/L.

(3)汞量法与电导率法的测试结果对比表明,电导率法能精确测定氯氧镁水泥硬化浆体及其工业制品中的醇可抽提氯离子含量,同时简化了试验操作步骤.

(4)为确保测试值的高精度,优化后的电导率法试验参数包括:粉末试样的粒径在80 μm 以下,无水乙醇与粉末的液固比为100 mL/g,连续抽提24 h.

参考文献:

- [1] URWONGSE L, SORRELL C A. The system $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 23 $^\circ\text{C}$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1980, 63(9/10):501-504.
- [2] 邓德华. 提高镁质碱式盐水泥性能的理论与应用研究[D]. 长沙:中南大学, 2005.
DENG Dehua. A study on the theories and techniques for improving the properties of MgO -based basic salt cements and their articles[D]. Changsha: Central South University, 2005. (in Chinese)
- [3] 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.
LI Ying, YU Hongfa, DONG Jinmei, et al. Research progress in deliquescence dehalogenation and efflorescence of magnesium oxychloride cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(4):858-865. (in Chinese)
- [4] HUANG T J, YU C, YUAN Q, et al. Effect of alcohol leachable chloride on strength of magnesium oxychloride cement[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(10):5927-5938.
- [5] DENG D H, ZHANG C M. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(9):1365-1371.
- [6] 崔洪涛, 曹永敏, 肖斐, 等. 氯离子含量对菱镁制品吸潮返卤的影响[J]. 新型建筑材料, 2008, 35(5):15-17.
CUI Hongtao, CAO Yongmin, XIAO Fei, et al. Influence of chloride ion content on absorption of moisture and separation of halide in magnesian products[J]. New Building Materials, 2008, 35(5):15-17. (in Chinese)
- [7] CLIMENT M A, VIQUEIRA E, DE VERA G, et al. Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar, and concrete by potentiometric titration without filtration steps[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(6):893-898.
- [8] POTGIETER S S, MALJANOVIC L. A further method for chloride analysis of cement and cementitious materials ICP-OES [J]. Cement and Concrete Research, 2007, 37(8):1172-1175.
- [9] 张勇, 杨虎, 郑超, 等. 氯氧镁水泥热分解过程的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2009, 31(7):81-83.
ZHANG Yong, YANG Hu, ZHENG Chao, et al. Study on thermal decomposition of magnesium oxychloride cement [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2009, 31(7):81-83. (in Chinese)
- [10] XIA S, XING P, GAO S. Studies on the basic compounds of magnesia cement: The thermal behaviour of magnesium oxychlorides[J]. Thermochemica Acta, 1991, 183:349-363.
- [11] KRUMGALZ B S. Ion-solvent interactions and ionic association in ethanol solutions[J]. Journal of Solution Chemistry, 1982, 11(4):283-293.
- [12] 刘欢. 金属盐-有机溶剂-水体系电导率研究[D]. 大连:大连理工大学, 2017.
LIU Huan. Study of conductivity of metal salt-organic solvent-water systems [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [13] 国家质量技术监督局. 无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 汞量法:GB/T 3051—2000[S].
The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Inorganic chemical products for industrial use—General method for determination of chloride content—Mercurimetric method:GB/T 3051—2000[S]. (in Chinese)