

活性 MgO 定量分析标准方法的比较研究

董金美¹, 余红发^{1,2}, 李颖^{1,3}, 乔宏霞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: 用 WB 和 JC 标准水合法测定轻烧 MgO 粉的活性 MgO 含量, 对测定结果进行方差和误差分析, 并研究了水化时间对测定结果的影响。结果表明, 两种方法存在显著性差异, WB 和 JC 水合法的平均相对误差分别为 1.31% 和 -19.85%, WB 水合法精密度远高于 JC 水合法。以 WB 水合法为基准, JC 水合法的平均相对误差大于 -20%, 远远超过行业标准中规定的 $\pm 3\%$ 。因此, 对于镁水泥原料 MgO 中活性含量的定量分析, 不能采用 JC 方法, 必须采用 WB 方法。此外, 发现水化 3 h 已经接近活性氧化镁的水化平衡, 为修订 WB 标准方法提供了参考依据。

关键词: 活性氧化镁; 水合法; 镁水泥

中图分类号: TQ172.16

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)02-0029-05

1 引 言

氯氧镁水泥 (Magnesium Oxychloride Cement) 在国内也称作镁水泥或菱镁材料, 是 Sorel^[1] 发明的一种气硬性胶凝材料, 其基础原料是轻烧 MgO 粉、MgCl₂ 和 H₂O。在镁水泥的生产过程中, 合格的原料是生产出合格产品的首要保证^[2]。镁水泥用的轻烧 MgO 粉必须具有一定的活性。所谓活性 MgO, 就是指在常温常压下它与水或 MgCl₂ 溶液混合后能发生水化反应的 MgO。MgO 的活性是衡量轻烧 MgO 粉品质的一项重要指标, 不仅影响水化产物的种类、形成速度及其稳定性, 而且还影响镁水泥的强度、水化热和变形性等^[3]。

目前, 评价 MgO 活性的方法多种多样, 主要为定性评价和定量测定两大类。前者有比表面积法 (氮吸附法)^[4]、碘吸附法^[5] 与热分析法^[6] 等, 后者有加水水合法和柠檬酸反应法^[7] 等。

与其他测定方法相比, 水合法具有操作简单且其测定条件与镁水泥的实际固化条件相近的优点。目前, 菱镁行业用于活性 MgO 含量的测定方法有两个, WB/T1019《菱镁制品用轻烧氧化镁》(以下简称“WB 水合法”)^[8] 和 JC/T449《镁质胶凝材料用原料》(以下简称“JC 水合法”)^[9]。WB 水合法需将样品静置水化 24 h、水化预干 24 h, 测试全过程需经历约 50 h 以上。但在实际生产测试过程中, 具有实用性的 MgO 活性测定方法应符合简单、快速、实用和准确的原则, 显然 WB 水合法的测试过程耗时过长, 还有待于进一步的改进。JC 水合法的测试时间短, 总耗时不到 2 h。但是根据大多数应用企业的反映, JC 水合法的测定结果严重偏低, 导致制品生产企业配料不准确, 生产出的产品质量不合格。核照 JC 水合法测试, 国内最优秀的轻烧 MgO 生产企业, 其产品的活性 MgO 含量也不到 50%。

为了验证 WB 水合法和 JC 水合法的准确

收稿日期: 2011-02-21; 修回日期: 2011-04-26

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目; 青海省重大科技攻关项目 (2008-G-158)

作者简介: 董金美 (1981-), 女, 研究员, 主要从事氯氧镁水泥研究。E-mail: dongda839@163.com。

通信作者: 余红发。E-mail: yuhongfa@nuaa.edu.cn。

性和可靠性,本文利用方差分析来检验两种方法的系统误差和精密度;考查水化条件对测试结果的影响,找出水化平衡值,并以此值为基准,与 WB 和 JC 水合法的结果进行对比,确定两个方法的优劣;最后通过误差分析,确定 JC 与 WB 水合法的相对误差。

2 实验部分

2.1 试验仪器及样品

101-2 型恒温干燥箱,上海双彪仪器设备有限公司; HBY-1 恒温恒湿箱,上海路达实验仪器有限公司; FA1004 分析天平,常州市科源天平仪器有限公司,精度 0.000 1 g; 干燥器; $\phi 40\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 玻璃称量瓶。

轻烧 MgO 粉,共 4 份样品,见表 1。

表 1 4 份 MgO 样品
Table 1 Four samples of MgO

样品编号	产地	制作方式
A	河北邢台	菱镁矿在 750 ℃ 煅烧 2 h,过 180 目筛,已密封保存 3 个月
B	辽宁大石桥	工业产品,已密封保存 5 个月
C	辽宁海域	工业产品,过 120 目筛,已密封保存 6 个月
D	辽宁海域	工业产品,过 120 目筛,已密封保存 6 个月

2.2 实验方法

1) WB 水合法^[8] 准确称量约 2.0 g(精确至 0.000 1 g)轻烧 MgO 试样,置于 $\phi 40\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ (原文献为 $\phi 24\text{ mm} \times 40\text{ mm}$,系印刷错误)的玻璃称量瓶中,加入 20 mL 蒸馏水,盖上盖子并稍留一条小缝,在温度 $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相对湿度($70 \pm 5\%$)的条件下静置水化 24 h,放入烘箱中于 $100 \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水化、预干,然后升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,在此温度下烘干至恒重,然后取出,在干燥器中冷却至室温,再称出试样水化后的质量。

轻烧氧化镁的活性 MgO 含量按式(1)计算(精确至 0.01%):

$$w = \frac{w_2 - w_1}{0.45w_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中 w 为轻烧镁粉中活 MgO 的含量(%); w_1 为轻烧镁粉试样的质量(g); w_2 为轻烧镁粉试样水化后的质量(g); 0.45 为换算系数, H_2O 与 MgO 的分子量比值。

2) JC 水合法^[9] 称取两份 0.5 g 样品,精确至 0.000 1 g,置于准确称量后的称量瓶内,加入 2 mL 水,盖紧磨口盖,立即置于恒温干燥箱中,于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘 1 h。然后升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,半开盖烘 30 ~ 60 min 至干取出,置于干燥器中冷却至室温,称量。活性 MgO 的百分含量计算

方法同式(1)。

2.3 数据分析

当用同一方法测定不同的试样或同一种试样用不同的方法分析时,会得到不同的分析结果。通过“假设检验”可以分析这些结果之间的差异是由偶然误差引起还是由系统误差引起^[10]。如果分析结果之间存在明显的系统误差,就认为它们之间有“显著性差异”;否则,就认为没有显著性差异,即分析结果的差异属于偶然误差。本实验中,用 F 检验法分析数据的差异。

F 值的计算公式如下:

$$F = \frac{S_l^2}{S_s^2} \tag{2}$$

式中 S_l^2 为两组数据中较大的方差; S_s^2 为两组数据中较小的方差。

3 结果与讨论

3.1 WB 和 JC 水合法的方差分析

表 2 中给出 WB 与 JC 水合法 7 次测定试样 B 的结果、平均值和标准偏差,每次试验做 3 组,取其平均值作为该次试验的结果。本试验用 F 检验法分析数据,检验两者之间是否存在

显著性差异 ,从而判断测定结果或分析方法的 可靠性。

表 2 WB 与 JC 水合法测定试样 B 的结果、平均值和标准偏差

Table 2 Result mean value and standard deviation of sample B measured by WB and JC hydrations %									
测定方法	测定值(n = 7)							平均值	标准偏差
WB 水合法	61. 71	61. 19	61. 71	61. 97	61. 75	61. 99	61. 61	60. 80	0. 27
JC 水合法	38. 38	43. 64	42. 20	40. 57	38. 96	41. 01	40. 47	40. 83	1. 80

首先采用公式 (2) 对两组数据的方差 S^2 进行检验 ,经计算 , $F_{\text{exp}} = 45.50 \gg F_{\text{crit}} = 4.28^{[10]}$,说明这两组数据的精密度存在显著差异 ,JC 水合法的结果具有很大的方差 ,是 WB 水合法的 45 倍。可见 ,WB 水合法的精密度明显优于 JC 水合法 ,JC 水合法精密度低 ,其准确度值得怀疑 ,方法不可靠。

3. 2 WB 和 JC 水合法的重复性检验

表 3 是试样 D 的 WB 和 JC 水合法的 9 次实验结果。由表可见 ,WB 和 JC 水合法测定试样 D 的相对误差平均值分别为 $\pm 1.06\%$ 和 $\pm 4.50\%$ 。因此 ,WB 水合法的重复性优于 JC 水合法 ,JC 水合法因水化时间太短 ,导致误差较大。

表 3 WB 与 JC 水合法测定试样 D 结果的重复性分析

Table 3 Repetitiveness analysis of sample D measured by WB and JC hydrations %										
测试次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均值
WB 水合法结果	71. 30	70. 82	70. 16	69. 59	71. 19	71. 42	70. 13	70. 48	68. 26	70. 37
WB 相对误差	1. 32	0. 64	-0. 30	-1. 11	1. 17	1. 49	-0. 34	0. 16	-3. 00	$\pm 1. 06$
JC 水合法结果	45. 53	49. 65	47. 09	40. 43	47. 31	44. 17	45. 19	47. 79	48. 36	46. 17
JC 相对误差	-1. 39	7. 54	1. 99	-12. 43	2. 47	-4. 33	-2. 12	3. 51	4. 74	$\pm 4. 50$

3. 3 WB 水合法和 JC 水合法结果与水化平衡值的比较

水合法测定轻烧 MgO 中活性 MgO 含量的试验中 ,水化条件是最主要的影响因素^[11] ,JC 水合法测定活性值偏低的原因在于试样水化不充分。本试验研究了水化时间对活性 MgO 含量的影响 ,由此找出水化平衡值 ,以此值为基准 ,将 WB 和 JC 水合法结果与其进行比较。

图 1 是试样 B、C 和 D 的活性 MgO 含量测定结果随水化时间的变化趋势。其中 ,称样量为 2.0 g ,蒸馏水 15 mL ,烘干时间为 3 h ,水化时间在 0 ~ 24 h 的范围内 ,JC 水合法的水化时间为 0 ,WB 水合法的水化时间为 24 h。由图可见 ,3 份试样的活性 MgO 含量随水化时间的延长 ,都呈增大趋势 ,水化 3 h 后水化值增加缓慢 ,与水化平衡值之间的相对误差小于 $\pm 3\%$,水化 3 h 已经接近完全水化。表 4 是 3 份 MgO 试样的 WB

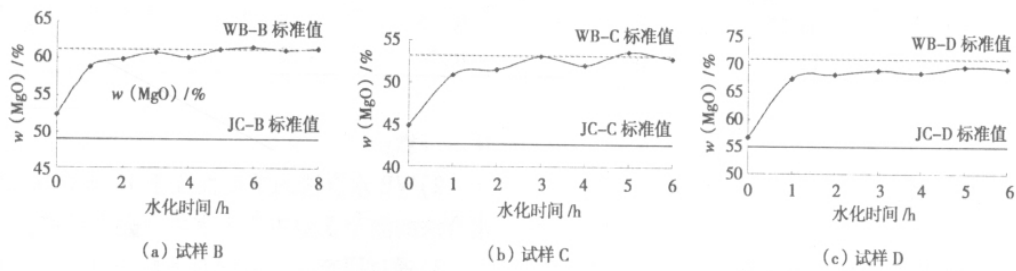


图 1 试样 B、C 和 D 的活性MgO含量测定结果随水化时间的变化
(WB 和 JC 标准值分别是水化 24 h 和 0 h 的测定值 ,两者均用直线表示)

Fig. 1 Changes of MgO active concentration results of samples B , C and D with different hydrating time
(standard value of WB and JC is measured value of hydrating 24h and 0h , showed by straight lines)

和 JC 水合法结果、水化 3h 结果及其误差分析。结果表明, WB 水合法结果与水化 3 h 结果的平均相对误差只有 1.31%, 小于已有文献^[8]中规定的新测试方法的评定指标 $\pm 3\%$ 。可见, WB 水合法结果可靠, 具有可行性, 建议在修订 WB

标准时采用的水化时间为 3 h; 而 JC 水合法结果与水化 3 h 结果的平均相对误差为 -19.85% , 远远大于 $\pm 3\%$, 不符合新测试方法的评定要求, 故 JC 水合法结果不准确, 方法不可靠, 不能作为标准方法使用。

表 4 WB 和 JC 水合法、水化 3 h 结果及其误差分析
Table 4 Result of WB and JC hydrations, hydrated 3h and error analysis %

试样 编号	测试结果			相对误差	
	3 h	WB	JC	WB	JC
	水化	标准	标准	标准	标准
B	60.75	61.20	48.98	0.74	-19.37
C	53.09	53.22	42.67	0.24	-19.63
D	69.13	71.17	54.93	2.95	-20.54
	平均误差			1.31	-19.85

3.4 水合法测定结果的误差分析

基于 WB 水合法结果的准确性, 表 5 列出了以 WB 水合法为基准的 JC 水合法的 3 次测定结果的误差。由表可见, JC 与 WB 水合法的平均相对误差为 -20.96% 。利用 JC 水合法测定的活性值严重偏低, 例如 WB 水合法测出试样 B、C 和 D 分别为一等品、合格品和优等品, 而 JC 水合法则把试样 B、C 和 D 分别测成了不

合格品、不合格品和合格品。这说明即使再好的轻烧镁粉用 JC 水合法测定最多只能是合格品, 绝大部分都是不合格品。按这样的测试结果推论, 全国菱镁行业中几乎所有的轻烧氧化镁生产企业, 其活性 MgO 含量最高也只有 50%; 另外, 由于采用 JC 水合法测定的活性氧化镁含量偏低, 必将导致制品企业的配料摩尔比不准, 使实际的摩尔比超出最佳配料范围, 使得镁水泥制品容易造成开裂、膨胀等破坏。

表 5 WB 与 JC 水合法的测定结果与误差分析
Table 5 Result of WB and JC hydrations and error analysis %

试样 编号	WB 水合法	JC 水合法	绝对 误差	相对 误差	平均相对 误差
A	76.70	60.42	-16.28	-21.23	
B	61.20	48.98	-12.22	-19.97	-20.96
C	53.22	42.67	-10.55	-19.82	
D	71.17	54.93	-16.24	-22.82	

4 结 论

1) 利用 F 检验法和 t 检验法对 WB 与 JC 水合法的结果进行方差分析, 结果表明: $F = 45.50 \gg F_{表} = 4.28$, 说明两种方法存在显著性差异, WB 水合法的精密度明显优于 JC 水合法, JC 水合法精密度低, 其准确度值得怀疑, 方

法不可靠;

2) WB 水合法的重现性优于 JC 水合法, JC 水合法的测定误差主要由水化不完全导致;

3) 通过研究水化时间对活性 MgO 含量测定结果的影响, 水化 3h 的结果已经接近水化平衡值, 建议在修订 WB 标准时采用 3h 的水化时间;

4) 以 WB 水合法为基准, WB 水合法测定

结果的平均相对误差为 -20.96% ,远大于 $\pm 3\%$ 。因此 ,JC 水合法不可靠、测定结果不准确 不能作为标准方法使用。

参考文献:

[1] Sorel S. On a new magnesium cement [J]. Comptes Rendus - Academie des sciences ,1867(65) : 102 -104.
 [2] 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.
 [3] 余红发. 氯氧镁水泥及其应用 [M]. 北京: 中国建材工业出版社 ,1993.
 [4] Beaudoin J J ,Ramachandran VS. Strength development in magnesium oxychloride and other cement [J]. Cement and

Concrete Research ,1975 5(4) : 617 - 630.
 [5] Harper F C . Effect of calcination temperature on the properties of magnesium Oxides [J]. J. Appl. Chem ,1967 ,17(1) : 5 - 10.
 [6] 孙世清 谢维章. 用热分析方法研究 MgO 的活性 [J]. 硅酸盐学报 ,1986 ,14(2) : 226 - 232.
 [7] 毛竞妍 黄雪梅. 柠檬酸反应法测定活性 MgO 的含量 [J]. 上海硅酸盐 ,1989(1 - 2) : 72.
 [8] WB/T1019 - 2002 ,菱镁制品用轻烧氧化镁 [S].
 [9] JC/T449 - 2008 ,镁质胶凝材料用原料 [S].
 [10] 华中师范大学 等. 分析化学 [M]. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社 2000: 61 - 63.
 [11] 董金美 余红发 张立明. 水合法测定活性 MgO 含量的试验条件研究 [J]. 盐湖研究 2010 ,18(1) : 38 - 41.

Study on Contrast of Quantitative Analysis Standard Method of Active Magnesium Oxide

DONG Jin-mei¹ ,YU Hong-fa^{1 2} , LI Ying^{1 3} ,QIAO Hong-xia¹ ,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 ,100039 ,China)

Abstract: In this paper ,WB and JC standard hydration methods were used to test active magnesium oxide content of light-burned magnesia ,the results were analyzed by deviation and error ,and the effect of hydration time to determinated result was studied. The results showed that two methods existed significant difference ,average relative error of WB and JC hydration methods were 1. 31% and -19.85% ,precision of WB hydration method was better than JC' s. To use WB hydration methods was standard ,average relative error of JC exceeded -20% ,outdistanceing $\pm 3\%$ that professional standard has stated. For magnesium industry ,WB hydration method must be used to test active magnesium oxide content instead of JC hydration method. Moreover ,it was proved that 3h hydrating time being closed to complete hydration ,which provided a reference frame for emending WB standard hydration method.

Key words: Active magnesium oxide; Hydration method; Magnesium oxychloride cement