

盐湖饱和氯化镁卤水综合利用工艺中大量 锂存在下常量镁的容量分析方法

本所三室、四室 翟宗玺 王建中 张惠玲

摘 要

在大量锂存在下, EDTA络合滴定法测定镁, 受到锂的严重干扰。本法的特点系于滴定液中加入正丁醇—无水乙醇混合液, 有效地抑制了锂的干扰, 用EDTA滴定时终点清晰。重金属杂质元素的干扰采用铜试剂—甲基异丁基甲酮体系萃取分离, 效果良好。方法适用于快速滴定5—10毫克镁, 允许两倍于镁量以下的锂存在。方法的相对标准偏差0.5%。

一、前 言

在盐湖饱和氯化镁卤水综合利用工艺中, 卤水中常量镁的分析, 通常采用EDTA络合滴定法。由于在工艺过程中卤水中锂及其他杂质被富集, 卤水的颜色逐渐呈深褐色, 油状, 使镁的滴定受到严重干扰。锂的存在, 尤其是锂量较大时, 镁的滴定数据偏高, 因为在滴定镁的条件下, 锂亦与EDTA络合, 消耗EDTA, 同时使镁的滴定终点变色不清晰。一些重金属元素的存在也干扰滴定。排除它干扰的一般方法多见于采用阳离子交换分离, 操作冗长, 较为费时。

本工作注意到正丁醇和无水乙醇混合液存在下, 对锂具有抑制其干扰的作用。较大

量重金属元素可采用铜试剂—甲基异丁基甲酮体系进行络合萃取, 以与镁、锂分离。分离之后的水相以醇混合液抑制锂的干扰, 用EDTA滴定镁。方法的相对标准偏差约为0.5%。可作为含锂卤水中镁的快速分析方法。

二、实验和结果

1. 试剂和溶液(试剂均为分析纯):

(1)缓冲溶液: 称取20克 NH_4Cl 溶于少量离子交换水(以下简称水)中, 加80毫升32.5% NH_4OH 溶液, 用水稀释至1000毫升, 该溶液 $\text{pH}=10$ 。

(2)络黑T指示剂: 称取0.2克络黑T溶于10毫升缓冲溶液中, 用95%乙醇稀释至1000毫升。

(3)0.05N EDTA(乙二胺四乙酸二钠)标准溶液: 称取约9.3克EDTA试剂溶于少量水中, 用水稀释至1000毫升。准确称取约100毫克 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 三份, 分别溶于约50毫升水中, 加10毫升缓冲溶液, 加水至体积为100毫升, 加10滴络黑T指示剂, 溶液呈紫红色, 用该EDTA溶液滴定至终点, 溶液呈天蓝色, 读取消耗EDTA溶液毫升数, 按下式计算当量浓度:

$$N = W/123.24 V$$

W——称取 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的毫克数

V——消耗EDTA毫升数

123.24—— $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 毫克当量值

(4)标准镁溶液,标准钙溶液:分别由 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $CaCO_3$ 配成,用EDTA标准溶液标定。

(5)标准锂溶液:由 Li_2CO_3 配成。

其他溶液按常规配制。

2. 锂对镁滴定的干扰:

在锂存在下,EDTA络合滴定镁,将受到锂的干扰,滴定终点不清晰,结果偏高,如表1所示。

3. 正丁醇—无水乙醇混合液对抑制锂

表1 锂对镁测定的干扰*

加入镁量 (毫克)	2.14		4.24		8.70	
加入锂量 (毫克)	镁测定值 (毫克)	相对误差 (%)	镁测定值 (毫克)	相对误差 (%)	镁测定值 (毫克)	相对误差 (%)
1.0	2.15	+0.5	4.24	0	8.71	+0.1
3.0	2.15	+0.5	4.24	0	8.73	+0.3
5.0	2.18	+1.8	4.25	+0.2	8.76	+0.7
10.0	2.21	+3.2	4.31	+1.6	—	—
11.0	—	—	—	—	8.82	+1.4
15.0	2.22	+3.7	4.37	+3.1	8.88	+2.1

* 终点为稳定的天蓝色时再读数。

干扰的作用:

取一定量标准镁和锂溶液,加1.0毫升正丁醇,分别加5.0、6.0、7.0、8.0、9.0和10.0毫升无水乙醇,加水至体积约为100毫升,加10滴络黑T指示剂,用EDTA标准溶液滴定至终点,计算镁的测定值,列于表2。从表的数据说明,8.53毫克镁,

1.0—13.0毫克锂存在,加1.0毫升正丁醇,5.9—10.0毫升无水乙醇,镁测定值的相对误差均在0.5%以内。在实验中选用加1.0毫升正丁醇,10.0毫升无水乙醇,因为这样的比例较其他比例,终点颜色突变更鲜明。

4. 正丁醇—无水乙醇混合液对镁测定

表2 8.53毫克镁、1.0毫升正丁醇、不同量乙醇对抑制锂干扰的效果

无水乙醇 (毫升)	5.0		6.0		7.0		8.0		9.0		10.0	
加入锂量 (毫克)	镁测定值 (毫克)	相对误差 (%)										
4.0	8.53	0	8.53	0	8.53	0	8.53	0	8.51	-0.2	8.52	-0.1
6.0	8.54	+0.1	8.53	0	8.53	0	8.54	+0.1	8.52	-0.1	8.53	0
8.0	8.54	+0.1	8.54	+0.1	8.53	0	8.53	0	8.53	0	8.53	0
10.0	8.55	+0.3	8.53	0	8.53	0	8.53	0	8.52	-0.1	8.51	-0.2
13.0	8.57	+0.5	8.56	+0.4	8.57	+0.5	8.56	+0.4	8.56	+0.4	8.55	+0.3

的影响:

取一定量镁标准溶液,其他操作不变,加1.0毫升正丁醇,不同量无水乙醇,滴定

后计算镁值,列于表3。结果表明,随无水乙醇量的增加,镁值有偏低趋势。镁量不同,偏低趋势是一样的。无水乙醇在10.0毫

表 3 1.0毫升正丁醇、不同量无水乙醇对镁测定的影响

加入镁量, 毫克	4.34		7.39	
无水乙醇(毫升)	镁测定值(毫克)	相对误差(%)	镁测定值(毫克)	相对误差(%)
3.0	4.34	0	7.38	-0.1
5.0	—	—	7.37	-0.3
7.0	4.33	-0.2	7.37	-0.3
9.0	4.33	-0.2	7.37	-0.3
10.0	4.32	-0.5	7.37	-0.3
15.0	4.33	-0.2	7.37	-0.3
20.0	4.32	-0.5	7.36	-0.4

升左右为宜。

5. 在锂存在下, 铝和钙对镁测定的影响:

铝离子对EDTA滴定镁有干扰。在滴定镁的碱性介质中, 铝形成 $Al(OH)_3$ 沉淀, 它吸附 Mg^{++} , 使镁的滴定数据严重偏低。采用盐酸羟胺和三乙醇胺可以掩蔽铝的干扰。在实际试样中有时存在少量钙, 锂对钙的滴定观察不出明显的影响。滴钙、镁总量时仍须用醇来抑制锂的干扰。结果列于表4和表5。

6. 络合萃取分离重金属杂质:

在工艺过程中被浓缩后的卤水如含有较多量重金属杂质, 则影响镁的滴定一通常的情况是滴定无终点。本工作中采用在酸性条件下用铜试剂(二乙基二硫代氨基甲酸钠)一甲基异丁基甲酮体系萃取重金属杂质元素。该体系可以萃取 $Fe(III)$ 、 $Cu(II)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Cr(VI)$ 、 $Cd(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Mo(IV)$ 、 $Pb(II)$ 、 $U(VI)$ 等。

取一定量镁、锂标准溶液, 于100毫升分液漏斗中, 分别加入一定量铁、钠溶液及

表 4 经掩蔽后铝对镁测定的影响

镁量(毫克)	锂量(毫克)	铝量(毫克)	镁测定值(毫克)	相对误差(%)	镁量(毫克)	锂量(毫克)	铝量(毫克)	镁测定值(毫克)	相对误差(%)
8.46	5.0	0.5	8.43	-0.4	8.46	10.0	2.0	8.46	0
8.46	5.0	1.0	8.44	-0.2	8.46	17.0	0.5	8.45	-0.1
8.46	5.0	2.0	8.46	0	8.46	17.0	1.0	8.45	-0.1
8.46	10.0	0.5	8.45	-0.1	8.46	17.0	2.0	8.45	-0.1
8.46	10.0	1.0	8.46	0					

表 5 锂、钙存在下镁的测定

镁量(毫克)	锂量(毫克)	钙量(毫克)	镁测定值(毫克)	相对误差(%)
6.29	3.0	2.96	6.32	+0.5
6.29	3.0	5.92	6.29	0
6.29	6.0	2.96	6.31	+0.3
6.29	6.0	5.92	6.29	0

杂质元素溶液。加水稀释至约 20 毫升,加 1 滴甲基红指示剂,用稀氢氧化铵溶液和 2 N 盐酸溶液,调至指示剂刚刚变红,这时溶液的 pH 约为 4.4。加 5 毫升 5% 铜试剂,20 毫升甲基异丁基甲酮,摇荡 1 分钟后加 8—10 滴 2 N HCl 溶液,摇荡 5 分钟,待分层后

放出水相,用约 10 毫升水洗漆有机相三次,将洗水与水相合并,加醇类抑制锂的干扰后,用 EDTA 滴定。结果良好,如表 6 所示。

7. 试样分析

表 7 列出了几种实际卤水试样的分析结果。一种是经过萃取分离重金属杂质后,加

表 6 铜试剂——甲基异丁基甲酮的萃取效果

镁量 (毫克)	锂量 (毫克)	铁量 (毫克)	镁测定值 (毫克)	相对误差 (%)	镁量 (毫克)	锂量 (毫克)	铀量 (毫克)	镁测定值 (毫克)	相对误差 (%)
8.46	5.0	2.0	8.45	-0.1	8.46	5.0	0.040	8.46	0
8.46	10.0	2.0	8.47	+0.1	8.46	10.0	0.040	8.46	0
8.46	17.0	2.0	8.46	0	8.46	17.0	0.040	8.47	+0.1

镁量 (毫克)	锂量 (毫克)	杂质液 (毫升)	镁测定值 (毫克)	相对误差 (%)	镁量 (毫克)	锂量 (毫克)	杂质液 (毫升)	镁测定值 (毫克)	相对误差 (%)
8.46	5.0	1.0	8.47	+0.1	4.24	10.0	1.0	4.24	0
8.46	10.0	1.0	8.45	+0.1	23.36	10.0	5.0	23.31	-0.2
8.46	17.0	1.0	8.46	0					
8.46	0	1.0	8.46	0					

表 7 试样分析结果

试样编号	经萃取分离后滴定镁测定值, (%)	未经萃取直接滴定镁测定值, (%)
1	8.38	8.41
2	5.27	5.34
3	2.76	无终点*
4	1.72	无终点*
5	5.67	无终点*

* 已经滴入了大量过量的试剂仍不显示终点颜色。

醇类抑制锂的干扰;另一种不经萃取直接加醇类抑制锂的干扰。实验结果发现,有的试样不经萃取杂质干扰较大,终点突变不清晰。还对实际试样进行了镁增量法回收试验,结果满意。对一个试样进行了 13 次滴定试验,单次测定相对标准偏差为 0.3%。

三、结 论

1. 本方法系将通常的 EDTA 滴定镁的容量法加以改进后应用于大量锂存在下滴定镁。所测定镁量在 5—10 毫克为宜。锂量

可允许在二倍镁量以下。

2. 正丁醇一无水乙醇混合液对于抑制锂的干扰是有效的。在无锂存在下应用本法, 镁的测定值略有偏低。

3. 本法相对标准偏差不大于 0.5 %。

四、讨 论

1. 在试样分析的实践中发现, 合成卤水与实际卤水差异很大。与实际卤水基本组成相似的合成卤水为无色透明溶液, 而实际卤水为黄色或深褐色, 油状。实际卤水中可能还含有其他有机成分。对于实际卤水, 取样时间不同, 结果有差异。

2. 实验发现, 有少量正丁醇存在(如 1.0 毫升)对于滴定终点的观察非常有利,

它有助于终点颜色突变的清晰。加入量再大, 情况亦相同, 过大时它与水溶液不混溶。

3. 根据实验观察到, 直接滴定时, 混合杂质共存限量要求很小, 单个杂质元素共存允许量较大, 但后者并无实际意义。

参考文献

1. Г. Б. Маслова, ЖАХ, 3, 359 (1957).
2. Olof Samuelson, Anal. Chem, 26, №12, 1908(1954).
3. F. W. E. Strelow, Anal. Chim Acta, 71. 123 (1974).

(上接第26页)

参考资料

- (1) P. E. Paus, At Absorption Newslett., 10, 69 (1971).
- (2) W. M. Barnard and M. J. Fishman, At. Absorption Newslett., 12, 118 (1973).
- (3) F. J. Fernandez and D. C. Manning, At. Absorption Newslett., 10, 65 (1971).
- (4) E. Brown, M. W. Skougstad and M. J. Fishman, "Methods for Collection and Analysis of Water Samples for Dissolved Minerals and Gases", U. S.

Gov't Printing office, Washington, 1970.

- (5) U. S. Environmental Protection Agency "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Cincinnati, Ohio (1971).
- (6) J. Nix and T. Goodwin, At. Absorption Newslett., 9, 119 (1970).
- (7) Kazuhiro Kuwate, Keiji Hisatomi and Toshio Hasegawa, At. Absorption Newslett., 10, 111 (1971).
- (8) S. A. Berger, At. Absorption Newslett., 12, 30 (1973).