

高钙低镁体系中钙镁测定方法的改进研究

李 波¹, 祁米香¹, 王舒娅¹, 唐宏学², 赵增兵², 杨占寿¹, 邹兴武¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 青海省化工设计研究院有限公司, 青海 西宁 810008)

摘 要: EDTA 络合滴定法是应用范围比较广的传统方法, 但该方法对样品中钙镁摩尔比的适用范围约为 1:10 ~ 10:1, 对于超过该范围的钙镁比样品测定的准确度会有所下降; 传统 EDTA 络合指示剂滴定法测定高钙低镁体系中钙镁含量时, 终点不易判断, 测定结果平行性差, 甚至出现钙镁总量小于钙量的情况。通过往样品中加入一定量 Mg^{2+} 标准溶液的方法, 改善了滴定反应效果。结果表明, Mg^{2+} 的加入能明显提高滴定终点变色灵敏度。加标回收试验表明, 镁的回收率达到 99.96%, 钙的回收率达到 99.40%。该方法准确度高, 操作简单, 适用性强。

关键词: EDTA; 加镁; 终点变色灵敏度; 回收率

中图分类号: O655.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)04-0034-03

引 言

钙镁经常同时存在于天然和人工产品中, 它们的测定在实际生产应用中非常重要, 对此研究也比较多。目前, 钙镁测定常用的方法主要有, EDTA 络合滴定法^[1]、电位滴定法、分光光度法、原子吸收光谱法等。其中, EDTA 络合滴定法是应用范围比较广的传统方法, 但该方法对样品中钙镁摩尔比的适用范围约为 1:10 ~ 10:1, 对于超过该范围的钙镁比样品测定的准确度会有所下降^[2]。热孜万古^[3]和张中信^[4]等人寻求新的指示剂, 以 EGTA 络合滴定法对高钙低镁体系中钙镁含量的测定进行过探究, 取得了较好的效果, 但其方法复杂, 操作繁冗, 工作量大, 不利于实际生产中运用。王舒娅^[5]应用传统的铬黑 T—EDTA 测定钙镁总量方法时, 在被测液出现蓝紫色时加入少许 Zn—EDTA 溶液, 有效的提高了终点变色灵敏度, 但该方法对 Zn—EDTA 溶液的配制和加入量的要求

比较高, 导致准确度有所下降, 不利于实际操作。

利用氯化镁与石灰生产硅热法炼镁用合成煅白时, 需测定氢氧化镁和氢氧化钙混合物洗涤后的滤液, 该滤液属于高钙低镁溶液。本文以该滤液为研究对象, 向其中加入一定量氯化镁标准溶液, 应用传统铬黑 T—EDTA 络合滴定法对高钙低镁体系的钙镁含量测定进行了改进研究, 取得了比较理想的结果。

1 实验部分

1.1 实验原理

向高钙低镁样品溶液中加入适量的 Mg^{2+} 溶液, 使系统达到传统铬黑 T—EDTA 络合滴定法所适用的滴定环境, 从而提高测定的准确度。

1.2 实验方法

分别往样品中加入不同量的氯化镁溶液

收稿日期: 2012-12-19; 修回日期: 2013-04-15

作者简介: 李 波(1985-), 男, 硕士, 主要从事盐湖化工产品开发及其资源综合利用工作。

后,按传统 EDTA 滴定法,首先测定其中钙镁总量,再测定钙含量,两者之差即为样品中镁含量;准确量取不同体积的氯化镁标准溶液和氯化钙标准溶液,用 EDTA 滴定,测定钙镁的回收率。

1.3 实验试剂

EDTA 标准溶液(0.010 48 mol/L) ,氯化镁标准溶液(0.010 47 mol/L) ,氯化钙标准溶液(0.020 89 mol/L) ,铬黑 T 指示剂(2 g/L) ,钙

指示剂(固体,5%) 。

2 结果讨论与分析

2.1 镁加入量对分析结果的影响

取 10 mL 样品溶液,分别加入 0、1、2、5、7、10 mL 氯化镁标准溶液,用 EDTA 标准溶液滴定,记录各 EDTA 消耗量,得到数据如表 1 所示。

表 1 样品中加入 Mg^{2+} 对滴定结果的影响
Table 1 The titration effect of Mg^{2+} addition

序 号	V_{MgCl_2} /mL	$V_{Ca^{2+},Mg^{2+}}$ /mL	$V_{Ca^{2+}}$ /mL	$V_{Mg^{2+}}$ (差减) /mL
1	0	16. 52	17. 08	0. 56
2	1	19. 00	17. 10	0. 90
3	2	19. 99	17. 12	0. 87
4	5	22. 98	17. 13	0. 86
5	7	25. 02	17. 09	0. 93
6	10	27. 97	17. 12	0. 85

实验现象表明,没有加入氯化镁溶液的样品,加入指示剂后,溶液呈粉红,终点变色时间长;加入氯化镁溶液后,溶液呈酒红色,终点突变明显。这说明,加入氯化镁溶液,提高了滴定反应的灵敏度。

由表 1 可以看出,往样品中加入 Mg^{2+} ,有利于改善滴定效果,尤其能改善钙镁总量的滴定,而对钙含量的滴定结果影响不明显。并且,当 Mg^{2+} 溶液体积大于 1mL 时,滴定的钙镁总量和钙量平行性较好,终点变色明显。继续增

加 Mg^{2+} 量,滴定结果变化不明显。说明对于该样品, Mg^{2+} 溶液加入量大于 1mL 时,即可得到较佳的滴定效果。

2.2 加标回收试验

为验证本方法的准确性,进行了加标回收试验。

分别准确量取一定量的钙镁溶液混合后,采用传统 EDTA 方法滴定。实验结果如下表 2 所示。

表 2 钙镁加标回收试验数据
Table 2 Calcium and magnesium spiked recovery test data

序 号	V_{CaCl_2} / mL	V_{MgCl_2} / mL	$V_{Ca^{2+},Mg^{2+}}$ / mL	$V_{Ca^{2+}}$ / mL	$V_{Mg^{2+}}$ (差减) / mL	镁回收率 /%	钙回收率 /%
1	10	0	19. 50	19. 79	-0. 29	-	99. 28
2	10	1	20. 82	19. 83	0. 99	99. 00	99. 48
3	10	2	21. 80	19. 80	2. 00	100. 00	99. 33
4	10	5	24. 86	19. 84	5. 02	100. 40	99. 53
5	10	7	26. 84	19. 82	7. 02	100. 29	99. 43
6	10	10	29. 81	19. 80	10. 01	100. 10	99. 33

从表 2 中数据可以看出,钙的平均回收率达到 99.40%,镁的平均回收率 99.96%,符合滴定分析要求。说明该方法准确度高,可行性强。

3 结 论

本文对高钙低镁体系中钙镁测定进行了改进研究,提高了钙镁测定的准确度。该方法灵敏度高,简单易行,适用于化学、化工方面的高钙低镁体系中钙、镁含量的测定,尤其是钙镁总

量的测定;对类似体系中物质含量的分析也有一定启示作用。

参考文献:

- [1] 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: 47-54.
- [2] 热孜万古, 杜飞升. 高钙镁矿石中钙镁的测定 [J]. 西部探矿工程, 2008(9): 188-190.
- [3] 张中信, 姜瑜, 潘仲巍. 高镁低钙样品中钙镁的直接配位滴定研究 [J]. 青海师范大学学报, 1998(4): 18-19.
- [4] 王舒娅, 龙光明, 祁米香, 等. 钙镁含量测定方法的改进及应用 [J]. 盐业与化工, 2011, 40(4): 37-39.

An Improvement Research of Calcium and Magnesium Determination in High Calcium and Low Magnesium System

LI Bo¹, QI Mi-xiang¹, WANG Shu-ya¹, TANG Hong-xue², ZHAO Zeng-bing²,
YANG Zhan-shou¹, ZOU Xing-wu¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Qinghai Province Research and Design Institute of Chemical Industry, Xining, 810008, China)

Abstract: When determine the contents of Calcium and Magnesium with the way of Traditional EDTA titration in high calcium and low magnesium system, the destination is not easy to determine, the parallelity of determination result is poor and even the content of Ca and Mg is less than the content of Ca in the sample. In this paper, some standard solution of Magnesium was added to the system, and improve the titration results. The results show that: the adding of Magnesium can improve the color sensitivity of the titration end point. Spiked recovery tests showed that the recovery rate of magnesium is about 100%, calcium recovery rate is 99.40%. The method is accurate, simple, and applicability.

Key words: EDTA; Adding magnesium; Color sensitivity of the titration end point; Recovery rate

《盐湖研究》2014 年征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993 年创刊并在国内外公开发行。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A4 开本, 72 页, 每季末月 5 日出版发行。单价: 15.00 元/本, 全年订价: 60.00 元。中国标准刊号: ISSN1008-858X; CN63-1026/P。邮发代号: 56-20。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与《盐湖研究》编辑部联系, 联系电话: 0971-6301683