

文章编号: 0254- 5357(2002)04- 0307- 04

EDTA 容量法连续测定钙和镁的改进

范福南, 马有臣, 王治科, 宋秉田
(甘肃省地勘局第六地勘院, 甘肃 金昌 737100)

摘要: 改进了用 EDTA 连续快速测定矿石中钙和镁的方法。在用 EDTA 滴定钙之后的溶液中加入 NH_4Cl , 使溶液中的碱度降低至 pH 10 左右, 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀溶解为标志。加入 pH 10 的缓冲溶液, 补加 K-B 指示剂, 用同一 EDTA 标准溶液继续滴定镁。此法克服了用 HCl 调节 pH 值法滴定镁结果系统偏高的缺点。经大量生产考察, 结果准确、稳定, 与分别滴定后从钙镁含量差减法和外检结果十分一致。对 $w(\text{MgO})$ 为 21.10% 的样品进行精密度试验, 其 $\text{RSD}(n=10)$ 为 0.6%。

关键词: 乙二胺四乙酸二钠; 容量法; 钙; 镁; 氯化铵

中图分类号: O655.2; O614.231; O614.22

文献标识码: B

在矿物、岩石甚至水质分析中, 用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定钙及钙镁含量之后而由差减法求得镁量^[1]。这一方法自 50 年代以来, 笔者曾经送过 300 余个外检样, 同时还用 CaC_2O_4 容量法和焦磷酸镁重量法作过对照分析, 结果十分一致, 无系统误差。但是在用 EDTA 连续测定钙镁时用 HCl 中和由 EDTA 滴定钙后的碱性溶液, 在 pH 10 进行连续滴定镁的结果总是出现系统偏高的现象, 一般地认为与溶液中存在铁、铝等干扰离子有关。

另外, 在 pH 10 的缓冲溶液中首先用 EDTA 滴定钙镁的含量, 然后用大量的 KOH 调 pH > 12.5 之后, 用钙标准溶液进行回滴, 由 EDTA-Mg 释放出来的 EDTA 而计算镁量^[2]的方法中, 由于 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 存在于同一个系统中, 产生荧光背景比较强, 终点的突跃难为一般操作人员所掌握。

还有, 在 pH 10 时, 加入一定量乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)络合 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 然后用 Pb^{2+} 标准溶液滴定过量的 EGTA 以及 Mg^{2+} 络合的 EGTA, 从而求出钙量。又于同一份溶液中用环己二胺四乙酸(CyDTA)滴定镁^[3]。由于多种试剂的加入, 形成多种络合物混合于同一份溶液中。

对于矿物岩石中钙镁的含量高低相差甚远的情况下, 由于动态平衡取决于物质含量的变化, 故对分析结果的稳定性和精确度会产生影响。

为了探讨在 EDTA 滴定钙后连续滴定镁的分析质量问题而进行了一些试验工作, 最终拟定的方法用于石灰岩、粘土、白云岩、菱镁矿等样品中钙和镁的测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂

CaO 标准溶液: $\rho(\text{CaO}) = 1 \text{ g/L}$ 。

MgO 标准溶液: $\rho(\text{MgO}) = 1 \text{ g/L}$ 。

EDTA 标准溶液: $c(\text{EDTA}) = 0.008 \text{ mol/L}$ 。

K-B 混合指示剂: 2 g/L 酸性铬蓝 K-7 g/L 萘酚绿 B。

NaOH 溶液: 200 g/L。

$\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液: pH 10。

NH_4Cl 溶液: 200 g/L。

三乙醇胺溶液: $\varphi = 50\%$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 EDTA 溶液的标定

分取含 CaO 和 MgO 各 10 mg 的标准溶液于

收稿日期: 2001-12-17; 修订日期: 2002-03-10

作者简介: 范福南(1936-), 男, 广西陆川县人, 高级工程师, 从事化学分析工作。

150 mL 烧杯中,加水稀释至 50 mL,加入 $\varphi=50\%$ 三乙醇胺 0.5 mL, 200 g/L NaOH 溶液 10 mL, K-B 指示剂 2 滴,用 0.008 mol/L EDTA 标准溶液进行滴定至溶液呈亮天蓝色为终点,并计算 EDTA 溶液对 CaO 的滴定度。

向上述溶液中加入 200 g/L NH_4Cl 溶液 10 mL,必要时加入 100 g/L NaCN 碱性溶液 2 滴, K-B 指示剂 3 滴,用同一 EDTA 标准溶液进行滴定,至溶液中呈现亮蓝色为终点,并计算 EDTA 溶液对 MgO 的滴定度。

1.2.2 碳酸盐岩类试液的制备^①

称取 0.1000 g 样品于 150 mL 烧杯中,以少许水润湿试样,加入 HCl 7 mL, HNO_3 1 mL, 盖上表皿,加热煮沸溶解试样,并蒸发至近 1 mL,取下冷却,用水冲净表皿和烧杯壁,以下按 1.2.1 节进行滴定,并计算结果。

1.2.3 非酸溶矿物试液的制备

称取 0.2000 g 样品于 30 mL 银坩埚中,加入 1 g Na_2O_2 ,拌匀,再加入 1.5 g NaOH,将坩埚移入高温炉中,在 650 °C 熔融 10 min,取出冷却,将坩埚移入 200 mL 烧杯中,用热水提取并洗净坩埚及盖,加入 6 mol/L HCl 酸化,使沉淀全部溶解,用 200 g/L NaOH 溶液中和至溶液恰好产生沉淀,并用少许 6 mol/L HCl 使沉淀恰好溶解,加入六次甲基四胺 5 g,加热煮沸,取下,加入 10 g/L 铜试剂溶液 10 mL,搅拌均匀,将溶液转入 100 mL 容量瓶中,以水定容,摇匀澄清,分取上层清液 25 mL 于 150 mL 烧杯中,以下按 1.2.1 节进行滴定,并计算结果。

1.3 加氯化铵试验的结果

在滴定 Ca^{2+} 之后的碱性溶液中,加入不同量的 NH_4Cl ,并加入 pH 10 的 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 10 mL,用 EDTA 标准溶液继续滴定 Mg^{2+} ,所得结果列于表 1。

表 1 结果表明, NH_4Cl 加入量从 1.0~3.0 g 均无影响,本文选择加入 2.0 g (即 200 g/L 的 NH_4Cl 加入 10 mL)。按反应式计算,1 g NaOH 消耗 1.34 g NH_4Cl ,1 g KOH 消耗 0.95 g NH_4Cl 。当加入 NH_4Cl 后经搅拌, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀即行溶解,这标志着溶液的 pH 值已经降低至 10 左右。再加 pH 10 的缓冲溶液时,即可进行下一步滴定镁。

表 1 加 NH_4Cl 试验的结果

Table 1 Effect of NH_4Cl amount added on determination of MgO

$V_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\text{mL}$	$m(\text{MgO})/\text{mg}$		$V_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\text{mL}$	$m(\text{MgO})/\text{mg}$	
	added	found		added	found
2.5	10.00	9.50	12.5	10.00	10.00
5.0	10.00	9.96	15.0	10.00	9.96
7.5	10.00	10.00	25.00	10.00	9.80
10.0	10.00	10.00			

① $\rho(\text{NH}_4\text{Cl})=200\text{ g/L}$ 。

1.4 试验对比

取含 CaO 和 MgO 各 10 mg 的标准溶液,加入 Fe^{3+} 和 Al_2O_3 各 0.1 mg (超过此值终点不清晰)于同一溶液中,按实验方法将滴定 CaO 后的溶液分别用 NH_4Cl 和 HCl 中和调节碱度,滴定 MgO 的结果如表 2。

表 2 实验结果对比

Table 2 Comparison of MgO results from alkalinity-adjusting with NH_4Cl and HCl

$m(\text{CaO})/\text{mg}^{①}$	$m(\text{MgO})/\text{mg}^{②}$	$m(\text{MgO})/\text{mg}^{③}$	
		with NH_4Cl	with HCl
10.01	10.02	10.00	10.10
10.00	9.98	9.97	10.15
10.02	9.96	10.02	10.10
9.98	10.00	9.98	10.05
9.97	10.02	10.03	10.10
10.00	10.00	9.97	10.15
9.95	10.04	10.00	10.10
10.03	10.00	10.05	10.15

①和②为 10.00 mg 纯质标准 CaO 和 MgO,用常法试验的数据。③ 10 mg MgO 加 Fe^{3+} 和 Al_2O_3 各 0.1 mg。

表 2 结果表明:加入 NH_4Cl 调整碱度对 MgO 的回收率好,无系统误差,而用 HCl 调整碱度的结果系统偏高。本法选用加 NH_4Cl 调整碱度。

2 矿样分析结果与讨论

矿样分析手续与实验方法相同。

2.1 石灰岩和粘土

石灰岩和粘土样品中 CaO 和 MgO 用 EDTA 连续滴定的结果列于表 3。

① 若遇含大量 Mg^{2+} 的样品,在滴定 Ca^{2+} 时,应加入由阳离子交换树脂纯化过的 $\rho(\text{糊精})=100\text{ g/L}$ 溶液 10 mL。

表3 石灰岩和粘土样品中 CaO 和 MgO 的测定结果

Table 3 Results of CaO and MgO in limestone and clay samples $w_B/10^{-2}$

样号 No.	分别滴定 ^① individual titration		连续滴定 continuous titration		
	CaO	MgO	CaO	MgO ^②	MgO ^③
1	40.33	11.96	40.55	11.81	12.10
2	43.85	10.24	43.85	10.13	10.50
3	53.23	0.74	53.30	0.61	0.80
4	55.91	0.10	55.70	0.20	0.30
5	40.47	11.70	40.61	11.96	12.05
6	53.23	0.76	53.16	0.80	0.90
7	5.71	1.20	5.60	1.25	1.40
8	5.60	1.25	5.65	1.20	1.45

① 钙用钙黄绿素为指示剂, 钙镁含量用酸性铬蓝 K- 萘酚绿 B 为指示剂; ②和 ③ 钙、镁连续滴定用酸性铬蓝 K- 萘酚绿 B 为指示剂。当调节碱度时, ②用 NH_4Cl 溶液, ③用 HCl 溶液。

表3的结果表明: 在滴定钙之后的溶液中加入 NH_4Cl 调整碱度连续滴定镁的结果和分别用钙黄绿素为指示剂滴定钙, 酸性铬蓝 K- 萘酚绿 B 为指示剂滴定钙镁含量差减法求得镁的结果十分一致。唯在滴定钙之后的溶液中加入 HCl 中和后, 再用 EDTA 标准溶液连续滴定镁的结果系统偏高。

2.2 白云岩和菱镁矿

白云岩和菱镁矿样品中 CaO 和 MgO 用 EDTA 连续滴定的结果列于表4。

表4 白云岩和菱镁矿中 CaO 和 MgO 的结果

Table 4 Results of CaO and MgO in dolomite and magnesite samples $w_B/10^{-2}$

样号 No.	分别滴定 ^① individual titration		连续滴定 continuous titration			外检结果 other
	CaO	MgO	CaO	MgO ^②	MgO ^③	MgO
1	36.61	15.11	36.55	15.00	15.30	15.10
2	32.20	19.31	32.36	19.25	19.55	19.35
3	31.28	20.88	31.36	20.93	21.20	20.85
4	31.72	21.16	31.45	21.13	21.40	21.20
5	36.65	15.24	36.49	15.16	15.46	15.20
6	32.42	19.47	32.20	19.38	19.60	19.40
7	31.24	21.01	31.20	21.00	21.30	21.10
8	7.66	41.10	7.80	41.15	41.35	41.05
9	39.88	10.70	39.95	10.70	11.00	10.81
10	7.50	41.20	7.65	41.22	41.42	41.05

①、②、③的注释同表3。

表4的结果表明, 本方法结果与用 EDTA 分别滴定钙和钙镁含量差减法求出镁的结果以及外检的结果十分一致, 而用 HCl 中和的方法结果仍然系统偏高。

2.3 讨论

由于在滴定钙之后的碱性溶液中, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的浓度一般小于 0.01 mol/L , 当加入 NH_4Cl 之后, 只要 pH 值降低至 10.4 时即开始溶解。因为没有破坏滴定钙时所形成的所有络合物, 故这时 Mg^{2+} 存在于无干扰物质、较为纯净的溶液环境中。当加入 pH 10 的缓冲溶液, 继续用 EDTA 滴定镁的结果, 应该是合理和正确的。

与此相反, 若用 HCl 中和用 EDTA 滴定钙后的碱性溶液, 可能有部分 EDTA- Ca 、三乙醇胺- $\text{Fe}(\text{Al})$ 的络合物被破坏, 使干扰环境复杂化。尽管是在微酸性或者再加入 pH 10 的缓冲溶液碱化时, 游离的 EDTA 将与 $\text{Fe}(\text{Al})$ 等金属离子进行络合。也应注意的是 EDTA 与 Na^+ 的络合常数虽然小 (为 1.66), 但是 Na^+ 量大, 在此过程中难免也会消耗一些 EDTA。如此多出来的 Ca^{2+} 将与 Mg^{2+} 一起被滴定。另外, 指示剂也会与 $\text{Fe}(\text{Al})$ 等离子相结合而封闭延滞滴定终点。这些大概是镁结果偏高的原因。

2.4 方法的精密度

应用本法测定结果的精密度好。对 $w(\text{MgO})/10^{-2} = 21.10$ 的 7 号外检样品进行试验, 10 次测定的结果分别为: 20.88, 21.16, 21.01, 21.16, 20.93, 21.13, 21.00, 21.10, 20.85, 21.20, $\bar{x} = 21.04\%$, $\text{RSD} = 0.6\%$ 。

通过在用 EDTA 滴定钙之后的碱性溶液中加入 NH_4Cl 调整碱度的探讨和实验, 解决了以往多年来用 EDTA 连续滴定镁的结果系统偏差问题, 实现了钙和镁的 EDTA 连续滴定。方法简单、快速和准确。本法适宜于矿物、岩石和水质等样品中钙和镁的连续测定。

3 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]. 北京: 科学出版社, 1973. 52—59.
- [2] 岩石矿物分析编写小组. 岩石矿物分析 [M]. 北京: 地质出版社, 1974. 113—122.
- [3] 栾日坚, 丁海清. 镁矿石中钙镁的快速连续测定 [J]. 岩矿测试. 1999, 18(2): 139—141.

Improvement of Volumetric Method for Continuous Determination of Calcium and Magnesium Using EDTA

FAN Fu-nan, MA You-chen, WANG Zhi-ke, SONG Bing-tian

(The Sixth Geology and Mineral Exploration Institute,
Gansu Geology and Mineral Exploration Bureau, Jinchang 737100, China)

Abstract: A method for continuous titration of calcium and magnesium using EDTA is proposed in this paper. The NH_4Cl is added to the sample solution after titration of Ca^{2+} by EDTA to keep the sample solution in $\text{pH} = 10$. After adding $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$ buffer solution ($\text{pH} = 10$), titration of Mg^{2+} with same EDTA standard solution is performed. The new method solves the problem that the results of magnesium are systematically high in traditional titration procedure. The method has been applied to the determination of Ca and Mg in geological samples in routine analysis. The results are in good agreement with those provided by other methods. The precision for the sample with $w(\text{MgO}) = 21.10\%$ is 0.6% RSD ($n = 10$).

Key words: disodium ethylene diamine tetraacetic acid; volumetric method; ammonium chloride; calcium; magnesium

全国(有色)第十二届原子吸收光谱分析、 第十届原子发射光谱分析学术交流会通知 (第二轮)

中国有色金属分析情报网,中国有色金属学会理化检验学术委员会主办的全国(有色)第十二届原子吸收光谱分析、第十届原子发射光谱分析学术交流会筹备工作进展顺利,目前已经收到部分征文。本次会议的征文内容包括原子吸收和原子发射光谱分析方法在金属材料、地质样品、环境样品、石油化工产品、医药食品等方面的研究与应用,还包括原子吸收与原子发射光谱分析仪器的研制与改进、光谱分析实验室的经营管理等。欢迎各界专家学者撰写综合评述。会议征文截止日期 2002 年 10 月 31 日。会议时间:2002 年 12 月上旬。会议地点:广西省北海市。会议征文经审查录用,将收入《分析实验室》2003 年增刊正式出版。

会议征文请寄:北京新街口外大街 2 号 603 室光谱分析会议筹备组收(邮编 100088);也可用电子邮件发送到:fenxi@public.sti.ac.cn,但以收到回复邮件确认收到为准。来稿请一定注明(光谱分析会议)字样。联系电话/传真:010-82013328;联系人:田春霞。

中国有色金属分析情报网
中国有色金属学会理化检验学术委员会
2002 年 9 月