

饱和卤水中大量 Li^+ 存在对 K^+ 和 Mg^{2+} 分析结果的影响

李 冰 宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 含锂海水体系中由于 Li^+ 的介入使得 K^+ 、 Mg^{2+} 的分析结果受到一定程度的影响, 本实验针对这个问题进行了一系列的条件实验, 证明大量 Li^+ 存在对 K^+ 的分析结果没有影响, 而对 Mg^{2+} 的分析影响较大, 此种情况下对 Mg^{2+} 的分析采用正丁醇—乙醇混合液掩蔽法和二次沉淀法分析, 此法的相对误差不超过 0.5%。

关键词 卤水 锂 正丁醇 乙醇

前 言

我国青藏高原盐湖卤水多属 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{birate}-\text{H}_2\text{O}$ 体系, 积极开展这种卤水的综合利用研究, 发展 Li、B 的化学是我国盐湖化学的重要方向之一, 而进行盐湖卤水体系的相平衡研究, 分析方法的准确与否直接影响着实验数据的可靠性。

通常情况下, 卤水中的 K^+ 和 Mg^{2+} 的分析分别采用四苯硼钠重量法^[1]和 EDTA 络和滴定法^[2]测定, 在我们所进行的含锂海水体系 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) 及多个次级体系的研究中, 由于 Li^+ 的介入, 使得分析结果受到一定程度的影响, 特别是大量 Li^+ 存在时 EDTA 络和滴定 Mg^{2+} 受到严重干扰, 滴定终点不明显, 结果偏高^[3], 我们在工作中注意到这点, 针对这个问题我们进行了一系列的条件实验, 逐渐摸索出一套针对含锂海水体系的分析方法, 并将它有效地运用到实际工作中去。

实验和结果

1. 试剂和溶液

1% $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 溶液: 10克 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (Heyl, 进口分装) 溶于水, 稀释至 1000ml, 放置过夜, 用前过滤。

$\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 饱和溶液: 3~4克 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 沉淀溶于 1000ml 水中, 强烈振荡并放置过夜, 用前过滤。

1:100HAc 溶液: 10ml 冰醋酸 (A. R 试剂) 溶于 1000ml 水中, 摇匀。

标准 K^+ : K_2SO_4 (G. R 试剂) 在 340℃ 灼烧四个半小时, 取出置于干燥器中冷却约 45 分钟, 称取 1.3038 克配制成 500ml 溶液, $[\text{K}^+] = 1.170\text{mg/ml}$ 。

标准 Li^+ (1[#]): 称取饱和 Li_2SO_4 (G. R 试剂, 溶解度 25.76%) 47.7060克稀释至 250ml。
 $[\text{Li}^+] = 6.2066\text{mg/ml}$

缓冲溶液: 称取 20克 NH_4Cl (A. R 试剂) 溶于少量水中, 加入 20ml $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R 试剂), 用水稀释至 1000ml, 该溶液 $\text{pH} \approx 10$ 。

标准 Mg^{2+} : 光谱纯 MgO 在 800℃ 灼烧五小时, 取出置于干燥器中冷却至室温后, 称取 0.8354克, 少量水润湿后用 6mol HCl 溶解转入 500ml 容量瓶中, 摇匀, 放置一昼夜, 稀释至刻度。 $[\text{Mg}^{2+}] = 1.0075\text{mg/ml}$ 。

铬黑 T 指示剂: 0.2克铬黑 T 溶于 10ml 缓冲溶液中, 用 95% 乙醇稀释至 100ml。

0.05MEDTA 标准溶液: 称取 18.7214克乙二胺四乙酸二钠 (G. R 试剂) 溶于 1000ml 水中, 用标准 Mg^{2+} 标定, 准确移取三份标准 Mg^{2+} , 每份 20ml, 用水稀释至 100ml, 加 10% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 约 7~8, 加 10ml 缓冲溶液, 加 10滴铬黑 T 指示剂, 用 0.05MEDTA 溶液滴至酒石红色突变为天青色。

$$[\text{EDTA}] = \frac{(20/500) \times 0.8354 \times 1000}{15.75 \times 40.305} = 0.05264\text{mg/ml}$$

标准 Li^+ (2[#]): G. R 级 Li_2CO_3 于 100~105℃ 干燥至恒重, 称取 2.662克, 小心滴加 1:1 HCl (防止溅失), 完全溶解后转入 500ml 容量瓶中, 放置一昼夜, 稀释至刻度, 该溶液浓度 $[\text{Li}^+] \approx 1\text{mg/ml}$

其它溶液按常规配制, 所用试剂均为 A. R 级试剂, 实验所用水均系自来水经电渗析脱盐, 再经混合床离子交换树脂处理后的二次蒸馏水, 此水的电导率在 $1.2 \times 10^{-4}\text{S/m}$ 以下。

2. 实验和结果

(1) 锂对钾分析的影响

取一定量的 K^+ 标准溶液, 依次加入 0、2、5、10、15、20ml 的 Li^+ (1[#]) 标准溶液, 用四苯硼钠重量法测定 K^+ , 恒重后从 $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 沉淀计算钾的测定值 (见表 1)。

从我们的实验看, 分析结果的准确度均在 $\pm 0.5\%$ 以内, 甚至更好, Li^+ 浓度最高达到 K^+ 浓度的 10 倍, 可见大量 Li^+ 存在对 K^+ 的四苯硼化钠重量法没有明显的干扰, 测定的准确度均在 $\pm 0.5\%$ 以内, 这种方法仍然是可信的。

表 1 不同 Li^+ 量下 K^+ 的四苯硼钠重量法测定值

	K^+ (ml)	K^+ (mg)	Li^+ (ml)	Li^+ (mg)	$\text{Li}^+ : \text{K}^+$ (重量比)	$\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (mg)	K (mg)	相对误差 (%)
1	10	11.70	0	0	—	107.3	11.71	0.085
2	10	11.70	0	0	—	107.4	11.72	0.15
3	10	11.70	2	12.41	1.06:1	107.35	11.71	0.1
4	10	11.70	2	12.41	1.06:1	107.2	11.695	-0.04
5	10	11.70	5	31.03	2.65:1	107.3	11.706	0.05
6	10	11.70	5	31.03	2.65:1	107.1	11.68	-0.17
7	10	11.70	10	62.07	5.3:1	107.5	11.728	0.24
8	10	11.70	10	62.07	5.3:1	107.0	11.67	-0.26
9	10	11.70	15	93.10	7.96:1	106.9	11.66	-0.34
10	10	11.70	15	93.10	7.96:1	107.1	11.68	-0.17
11	10	11.70	20	124.13	10.27:1	107.2	11.70	0.00
12	10	11.70	20	124.13	10.27:1	107.7	11.75	0.43

(2) 锂对镁滴定结果的影响

在大量 Li^+ 存在时用 EDTA 络和滴定 Mg^{2+} 受到 Li^+ 的严重干扰, 滴定终点不明显, 结果偏高^[3]. 翟宗玺等^[3]提出了用1:10正丁醇和乙醇混合液有效地抑止这种干扰的方法, 但这种方法只适用于锂量二倍于镁量之下, 如果锂量大

表2 不同 Li^+ 量下 Mg^{2+} 的 EDTA 络和滴定分析结果

	$V_{\text{Mg}^{2+}}$ (ml)	Mg^{2+} (mg)	Li^+ (mg)	$\text{Li}^+:\text{Mg}^{2+}$ (重量比)	测得的 Mg^{2+} (mg)	相对误差 (%)
1	10	10.075	0	—	10.082	0.07
2	10	10.075	2	1:5	10.082	0.07
3	10	10.075	3	1:3	10.056	-0.19
4	10	10.075	5	1:2	10.056	-0.19
5	10	10.075	10	1:1	10.103	0.28
6	10	10.075	15	1.5:1	10.095	0.2
7	10	10.075	20	2:1	10.107	0.32
8	5	5.0375	25	2.5:1	10.210	1.34
9	5	5.0375	0	—	5.041	0.07
10	5	5.0375	20	4:1	5.092	1.1
11	5	5.0375	25	5:1	5.130	1.80
12	5	5.0375	30	6:1	5.169	2.6

于镁量二倍以上, 分析结果的相对偏差将大大超过允许范围.

分别移取一定量标准 Mg^{2+} 溶液, 依次加入一定量的 Li^+ (2^n) 标准溶液, 按1:10 (体积比) 比例滴加正丁醇和乙醇, 稀释至100ml, 用10% $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调 pH 为7~8, 加10ml 缓冲溶液, 10滴铬黑 T 指示剂, 用已标定的 EDTA 滴定至酒石红色突变为天青色.

从上述的分析结果看, 在 Li^+ 、 Mg^{2+} 共存时 Mg^{2+} 的滴定受到 Li^+ 的严重干扰, 当 Li^+ 量二倍于 Mg^{2+} 量之下时, 采用1:1正丁醇和乙醇的混合溶液掩蔽 Li^+ , EDTA 滴定 Mg^{2+} 可获得满意结果, 终点突变鲜明, 分析结果的相对误差均在0.5%以内. 当 Li^+ 量大于 Mg^{2+} 量二倍以上时, 滴定终点突变不明显, 结果相对误差较大 (见表2). 在这种情况下 Mg^{2+} 的分析必须采用二次沉淀的方法, 方法如下: 用2N NaOH 从 Li^+ 、 Mg^{2+} 混合溶液中沉淀出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-11}$), 放置二小时后, 用定量滤纸过滤, 洗涤数次, 尽量将 Li^+ 洗干净, 沉淀连同滤纸一并转入三角瓶, 加水约50ml, 滴加2N HCl 溶解, 摇匀, 放置一昼夜, 加1滴0.1%甲基红, 用10% $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调 pH 约7~8 (此时溶液呈淡黄色), 加10ml 缓冲溶液, 10滴铬黑 T 指示剂, 用已标定好的 EDTA 滴定至终点, 结果的相对误差均在0.5%以内^[4].

结 论

1. 含锂海水体系中极大量 Li^+ 存在对 K^+ 的四苯硼化钠重量法没有任何影响, 此种方法仍然是可信的.
2. 锂量在镁量二倍以下时可用1:10正丁醇和无水乙醇混合液掩蔽 Li^+ 对 Mg^{2+} EDTA 络和滴定的影响; 而当 Li^+ 量大于 Mg^{2+} 二倍以上时则必须用二次沉淀的方法分析 Mg^{2+} , 方法的相对误差均在0.5%以内.

参 考 文 献

- 1 中国科学院青海盐湖研究所分析室,《卤水和盐的分析方法》,科学出版社,1988,35.
- 2 中国科学院青海盐湖研究所分析室,《卤水和盐的分析方法》,科学出版社,1988,47.
- 3 翟宗玺,王建中,张惠玲,盐湖科技资料,1977,1,2辑,13—17.
- 4 西北大学化学系水盐体系组,氯镁和锂的分析方法,1965(内部交流材料).

The Influence of large quantity Lithium ion on the analytical result of Potassium and Magnesium ions in saturated brine

Li Bing Song Peng—sheng

(Qinghai Institute of Salt Lakes, CAS, Xining 810008)

ABSTRACT

It was experimentally proved that the influence of lithium ion on the KB(C₆H₅)₄ gravimetric analysis of potassium ion is negligible and the influence of the interference of lithium on magnesium complex titration is obvious. By adding a mixture solution of n-butyl alcohol and ethanal (1:10) or reprecipitating to eliminate the influence. The error of analytical results is less than 0.5%.

Keywords Brine. Lithium, n-Butyl alcohol. Ethanal