

溶液中钙镁含量准确测定的方法研究

武 涵¹, 俞秀丽¹, 吴晓娅¹, 付晓艺¹, 尹 霞¹, 曾德文²

(1. 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082; 2. 中国科学院
青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要: 经典测定钙、镁含量的方法是用 EDTA 标准溶液滴定钙镁总量后再滴定钙, 此方法对于含钙、镁离子盐水体溶解度的测定, 尤其在镁含量较高的情况下, 其分析精度和准确度远远达不到要求。针对硝酸钙、硝酸镁混合样品, 采用 EDTA 质量滴定法测定钙镁总量, 用草酸钙沉淀法从镁中定量分离钙, 然后运用差减法计算出镁的含量。实验结果表明, 当混合溶液中镁钙的质量比不超过 10:1 时, 钙、镁离子分析结果的相对误差在 $\pm 0.3\%$ 之内, 但镁钙的质量比超过 10:1 时, 相对误差达到 1%。因此, 在一定的镁钙质量比范围内, 此方法可用于盐水体中钙、镁含量的准确测定。

关键词: 硝酸钙; 硝酸镁; EDTA; 质量滴定法; 草酸钙沉淀法

中图分类号: O655.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)04-0029-05

构建盐水体完整相图, 寻找温度适宜的共晶点, 需要以盐水体溶解度的准确测定为必要的前提。

研究发现 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系可能存在温度适宜的共晶点作为相变储能材料, 然而该体系溶解度数据未见文献报道。为了准确获取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的溶解度数据, 就必须对体系中钙、镁离子的含量进行准确的分析。

目前, 对于钙镁含量测定的方法很多, 有国标法^[1]和一系列的改进方法^[2-4], 这些方法主要适用于白云石、镁砂等矿石类以及工业盐、工业氯化镁试样中钙、镁离子含量的快速分析。经典的方法对于混合溶液中钙镁总量的测定具有一定的准确度, 而对于钙离子含量的测定, 在 $\text{pH} = 12 \sim 13$ 的条件下, 镁离子形成氢氧化镁沉淀, 对指示剂有很强的吸附作用, 且氢氧化钙使溶液浑浊, 严重干扰了指示剂终点的判断。已

有很多研究者对 EDTA 络合滴定钙的方法进行了改进。例如, 龙彦辉等^[2]选用 K-B-PVP 指示剂, 终点变化也非十分明显。李红霞等^[3]选择钙指示剂-萘酚绿 B 络合滴定钙, 但其仅适用于准确度不高的样品分析。曹文华等^[4]在测定钙时加入苦味酸, 苦味酸本身为黄色, 并且溶液有浑浊, 很难判断指示剂终点。对上述方法进行综合分析, 其分析精度仍然达不到溶解度数据的要求。本文针对硝酸钙、硝酸镁样品, 采用 EDTA 质量滴定法^[5]和草酸钙沉淀法^[6-8], 测定了不同镁钙质量比混合溶液中钙、镁的含量, 对于镁钙质量比不超过 10:1 的混合溶液, 得到了满意的结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

BS224S 型电子天平, 德国赛多利斯公司,

收稿日期: 2012-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(J1210040, J1103312); 湖南省自然科学基金(11JJ2011) 资助项目

作者简介: 武 涵(1992-), 女, 本科, 化学专业。

通信作者: 尹 霞。Email: yinxia@hnu.edu.cn。

$d = \pm 0.0001 \text{ g}$; 质量滴定瓶。

EDTA 标准溶液 称取 50 g 基准乙二胺四乙酸二钠($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解并转移至 5 L 的聚乙烯瓶中 摇匀 用 CaCO_3 基准试剂标定浓度^[4] 按质量百分数为 2.244 0%; 氨性缓冲溶液 20 g NH_4Cl (AR) 溶于水 加入 80 mL 25% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR) 溶液 再用水稀释至 1 L; 铬黑 T 指示剂溶液 0.2 g 铬黑 T 用 10 mL $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液溶解 再用 95% 乙醇溶液稀释至 100 mL 贮存于棕色瓶中。

硝酸钙、硝酸镁标准溶液 分析纯试剂 (AR) 国药集团化学试剂有限公司 经 3 次 50% 重结晶 用二次蒸馏水溶解并转移至 500 mL 容量瓶中 密封 摇匀 浓度待测。

实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 分析方法

1) 钙、镁标准溶液浓度的测定 硝酸钙标

表 1 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液浓度的测定结果

Table 1 Results for determination of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ standard solution

方 法	测定值 $w/\%$			平均值 $w/\%$
质量滴定法	40.185 6	40.175 1	40.187 7	40.182 9
CaC_2O_4 沉淀法	40.194 2	40.176 6	40.186 7	40.185 9

表 2 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液浓度的测定

Table 2 Results for determination of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ standard solution

方 法	测定值 $w/\%$			平均值 $w/\%$
质量滴定法	33.314 1	33.298 6	33.265 0	33.292 6
加热分解法	33.214 8	33.228 1	33.234 5	33.225 8

2) 混合溶液中钙、镁含量的测定 通过准确称量 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液 配制含有镁钙质量比分别为 1:10、1:1、10:1、13:1 的混合溶液各 60 g 左右 置于容量瓶中 密封 待用 并按以下步骤分别进行钙、镁含量的测定。

i. 钙、镁总量的测定 从容量瓶中准确称取一定量混合溶液(含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量约 50 ~ 100 mg) 于 150 mL 锥形瓶中 加水稀释至 60 mL 加 15 mL $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液和 4 ~ 5 滴铬黑 T 指示剂 置于磁力搅拌器上 在不断搅拌下用质量滴定瓶^[10] 缓慢滴加 EDTA

标准溶液的浓度分别用 EDTA 质量滴定法^[5-6] 和草酸钙沉淀法^[6] 测定 平行测定 3 次 结果见表 1。两种方法测得的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度的相对误差小于 0.1% 取两者的平均值 故 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液的浓度按质量百分数为 40.184 4%。

硝酸镁标准溶液的浓度可用 EDTA 质量滴定法测定 也可通过加热分解硝酸镁获得, $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} 2\text{MgO} + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2 \uparrow$ 。首先低温烘去表面自由水分 再缓慢升温至 500 $^\circ\text{C}$ 恒温约 4 h 烘至恒重^[9]。平行测定 3 次 结果见表 2。质量滴定法和加热分解法测得的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浓度之间的相对误差为 0.2% 取两者平均值 故 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液的浓度按质量百分数为 33.259 2%。

标准溶液 当锥形瓶中的溶液由酒石红突变为天蓝色即为终点 称量质量滴定瓶滴定前后的质量 差值即为 EDTA 标准溶液的消耗量。

ii. 钙含量的测定 从容量瓶中准确称取一定量混合溶液(含 Ca^{2+} 约 40 ~ 100 mg) 于 500 mL 烧杯中 加水稀释至 200 mL 加 4 滴甲基红指示剂和 5 mL 浓盐酸 加入理论量 8 ~ 20 倍的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 置于 70 $^\circ\text{C}$ ~ 80 $^\circ\text{C}$ 水浴中加热 在不断搅拌下缓慢滴加 1:1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 直至溶液由红色变为黄色 静置 1 h 用慢速定量滤纸将上层清液过滤 而大部分沉淀仍留在烧杯底部^[7]。然后用 100 mL 1:10 的热盐酸溶

解滤纸上的沉淀,并以热水洗涤,用原沉淀的烧杯接收溶解液,稀释至 200 mL,水浴加热至 70 ℃ ~ 80 ℃,加入理论量 3 ~ 10 倍的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,再以 1:1 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中和使沉淀再次析出并静置 2 h,将所有沉淀用原滤纸过滤,并用 0.1% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液转移和洗涤沉淀,直至洗涤液无 Cl^- 反应。沉淀和滤纸一起置于事先恒重的瓷坩埚中,于 500 ℃ 灼烧成碳酸钙形式称重。

以上钙、镁总量的测定,以及钙含量的测定分别进行 3 次平行实验。

2 实验结果及讨论

以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 配制含有不同镁钙质量比的混合溶液,并准确测定了样品中硝酸钙、硝酸镁的含量,实验结果见表 3 ~ 表 6。

表 3 镁钙质量比为 1:10 的混合溶液中 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 含量

Table 3 Contents of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=1:10$ (mass ratio) solution

组 分	实验测定值 $w/\%$			实验平均值 $w_1/\%$	理论标样值 $w_2/\%$	相对误差/ $\%$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	34.062 1	34.050 4	34.048 2	34.053 6	34.056 1	-0.07
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	4.992 8	5.017 0	4.983 1	4.997 6	5.012 6	-0.30

* 相对误差 $= \frac{w_1 - w_2}{w_2} \times 100\%$ w 为质量分数;下同

表 4 镁钙质量比为 1:1 的混合溶液中 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 含量

Table 4 Contents of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=1:1$ (mass ratio) solution

组 分	实验测定值 $w/\%$			实验平均值 $w_1/\%$	理论标样值 $w_2/\%$	相对误差/ $\%$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	14.298 2	14.336 1	14.301 2	14.310 5	14.319 2	-0.06
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	21.399 7	21.377 4	21.405 8	21.394 3	21.386 6	+0.04

表 5 镁钙质量比为 10:1 的混合溶液中 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 含量

Table 5 Contents of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=10:1$ (mass ratio) solution

组 分	实验测定值 $w/\%$			实验平均值 $w_1/\%$	理论标样值 $w_2/\%$	相对误差/ $\%$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2.247 9	2.245 8	2.246 5	2.246 7	2.248 2	-0.07
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	30.830 1	30.839 4	30.840 2	30.836 6	30.812 2	+0.08

表 6 镁钙质量比为 13:1 的混合溶液中 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 含量

Table 6 Contents of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}=13:1$ (mass ratio) solution

组 分	实验测定值 $w/\%$			实验平均值 $w_1/\%$	理论标样值 $w_2/\%$	相对误差/ $\%$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1.693 8	1.675 8	1.602 2	1.657 2	1.639 0	+1.11
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	31.307 3	31.313 2	31.284 9	31.301 8	31.777 5	-1.50

从表 3 ~ 表 6 可以看出,当混合溶液中镁钙的质量比不超过 10:1 时,钙、镁离子分析结果与理论值之间的相对误差在 $\pm 0.3\%$ 以内,完全满足溶解度数据对分析精度的要求,可用于混合溶液中钙、镁含量的准确测定。而当镁钙的质量比超过 10:1 时,混合溶液中钙含量的测定结果与理论值的相对误差已达到 1%,对于分析精度要求不高的工程应用而言,该法仍具有一定应用价值。

在钙镁混合溶液中加入足量的草酸根后,基本不产生草酸镁沉淀的原因可能有两个,一是由于草酸镁具有过饱和性,二是镁离子还可能以草酸镁配合物 $[\text{Mg}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 的形式存在,均抑制草酸镁的析出。而过量的草酸根可将钙离子沉淀完全,从而达到镁、钙的定量分离^[8]。当镁钙质量比不超过 10:1 时,即使溶液中有极少量的草酸镁沉淀产生,相对于较多的草酸钙沉淀而言,所产生的实验误差很小。但当镁钙质量比超过 10:1 时,由于产生的草酸钙沉淀较少,极少量的草酸镁沉淀也会将实验误差放大,从而影响钙离子的准确测定。

3 结 论

对于镁钙质量比在 10:1 以内的混合溶液,用质量滴定法测定钙镁总量,草酸钙沉淀法测得钙的含量,然后运用差减法计算出镁的含量,此方法较经典的方法准确度高、精确度高,符合溶

解度数据对分析精度的要求。当镁钙质量比超过 10:1 时,相对误差较大,不能准确分析混合溶液中钙、镁的含量,但仍可用于准确度要求低的工业分析中。

参考文献:

- [1] GB/T 13025.6-1991 制盐工业通用实验方法—钙和镁离子的测定[S].
- [2] 龙彦辉,张永红. 钙镁测定指示剂的研究与应用[J]. 表面技术, 2001, 30(6): 50-53.
- [3] 李红霞,李国江,张俊杰,等. EDTA 络合滴定钙镁指示剂的改进[J]. 河北理工学院学报, 2003, 25(4): 142-150.
- [4] 曹文华,刘会媛,高放. 白云石中钙镁含量的测定研究[J]. 无机盐工业, 2007, 39(8): 50-52.
- [5] 李红霞,董欧阳,姚燕,等. 质量滴定分析方法及其应用[J]. 盐湖研究, 2011, 19(3): 31-36.
- [6] 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: 37-54.
- [7] Hamilton L F, Simpson S G. Quantitative Chemical Analysis [M]. New York: The Macmillan Company, 1964: 367-372.
- [8] Blasdsle W S. The quantitative separation of calcium from magnesium[J]. Journal of the American Chemical Society, 1909, 31: 917-922.
- [9] 江德恩,赵璧英,谢有畅. 硝酸镁在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的热分解及 $\text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的碱性[J]. 物理化学学报, 2000, 16(2): 105-110.
- [10] 阳海棠,曾德文,姚燕. 蒸馏-酸碱滴定法测定水盐体系中 NH_4^+ 和 NO_3^- 含量[J]. 冶金分析, 2012, 32(5): 23-28.

Method for Accurate Determination of Solution Containing Calcium and Magnesium

WU Han¹, YU Xiu-li¹, WU Xiao-ya¹, FU Xiao-yi¹, YIN Xia¹, ZENG De-wen²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: Traditionally, the method of the EDTA titration, which is used to titrate total content of calcium and magnesium and the content calcium, is difficult to determine the content of Ca^{2+} and Mg^{2+} in salt-water solution which the amount of magnesium present is more than the calcium. The accuracy can't reach the high precision requirement of solubility data. In this paper, the total content of calcium and magnesi-

um was determined with EDTA mass titration for mixture solution containing calcium nitrate and magnesium nitrate. Calcium can be quantitatively separated from magnesium using calcium oxalate gravimetric method. Then the content of magnesium can be obtained by subtraction. The results show that when the mass ratio of $Mg^{2+}:Ca^{2+}$ is less than 10:1, the relative errors of analysis results can be controlled within $\pm 0.3\%$. While the mass ratio is more than 10:1, the relative error approaches 1%. So this method can be applied to determine the contents of calcium and magnesium within a certain range of the mass ratio of magnesium and calcium in salt-water system accurately.

Key words: Calcium nitrate; Magnesium nitrate; EDTA; Mass titration Method; Calcium oxalate gravimetric method

(上接第20页)

4 找钾探索

$Q_1 + Q_2$ 层含钾盐、碎屑沉积层中固体钾盐组合是一种特殊成因组合。深入研究上述组合成因及关系, B层中钾盐是否为“化学事件”沉积或残余海陆相成因, $Q_1 + Q_2$ 层中是否能形成可开采的固体钾盐矿层等问题, 具有扩大发现塔里木及罗布泊地区深部新的固、液钾盐矿的良好前景^[6-9]。

参考文献:

[1] 王弼力, 刘成林, 焦鹏程, 等. 罗布泊盐湖钾盐资源[M]. 北京: 地质出版社, 2001.

- [2] 曲懿华, 钱自强, 韩蔚田. 盐矿物鉴定手册[M]. 北京: 地质出版社, 1979.
- [3] 夏训诚, 王富宝, 赵元杰. 中国罗布泊[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [4] 林景星, 张静, 剧远景, 等. 罗布泊地区第四纪岩石地层、磁性地层和气候地层[J]. 地层学杂志, 2005, 29(4): 317-322.
- [5] 孙小虹, 刘成林, 宣之强. 新疆罗布泊含钾地层矿物扫描电镜研究[J]. 矿床地质, 2010, 29(4): 631-639.
- [6] 李浩, 颜辉. 罗布泊罗北凹地矿区卤水开采工艺及工程布置探讨[J]. 化工矿产地质, 2008, 30(4): 223-226.
- [7] 胡小进. 罗布泊卤水的相图分析研究[J]. 化工矿产地质, 2003, 25(2): 103-109.
- [8] 王璞珺, 刘万洙, 单玄龙. 事件沉积: 导论. 实例. 应用[M]. 长春: 吉林省科学技术出版社, 2001.
- [9] 宣之强, 焦鹏程, 孙小虹, 等. 新疆罗布泊钾盐矿床成因类型探讨[J]. 化工矿产地质, 2011, 33(1): 21-26.

Salt Mineral Assemblage and Potassium Prospecting of Well Kejia - 1 in Luobei Depression, Lop Nur Area

XUAN Zhi-qiang, JIAO Peng-cheng, WANG Mi-li, LIU Cheng-lin, SUN Xiao-hong

(Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037, China)

Abstract: Clastic bed contained a certain amount of rock salt, sylvinite, carnallite and halotrichum has been found from 242 to 660m deep of well Kejia - 1, so the mineral assemblage cause analysis are significant for deep potash prospecting in Lop Nur area or Tarim basin.

Key words: Well Kejia - 1; Salt mineral assemblage; Solid potash in deep clastic bed; Deep potash prospecting