

EDTA 络合滴定法快速测定矿石中钙、镁

韩 晓^{1,2}

(1 北矿检测技术有限公司, 北京 102628;

2 金属矿产资源评价与分析检测北京市重点实验室, 北京 102628)

摘 要 试样用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸分解, 在 pH 值为 6~9 时, 经六次甲基四胺-铜试剂分离铁、铝、镍、钴、铅、锌、铜、镉、锰等干扰元素后, 在 pH = 10 的氨水和氯化铵缓冲溶液中, 以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂, 用 EDTA 络合滴定法测定钙镁含量; 另在氢氧化钾溶液中, 用钙试剂为指示剂, 以 EDTA 络合滴定法测定钙量, 从而计算镁的含量。当样品钙高镁低或者镁高钙低时, 低含量的镁量或钙量 (<5%) 可用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法准确测定, 使结果更准确。实验中对三个标准样品中的钙和镁进行多次测定, 结果与认定值相符, 相对标准偏差在 0.69% ~ 1.3% ($n=7$), 加标回收率在 99%~102%。方法实用性强, 已经成功应用于各类矿石中钙镁的检测。

关键词 容量法; ICP-AES; 矿石; 钙; 镁

中图分类号: O655.2 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2019)02-0054-04

Rapid Determination of Calcium and Magnesium in Ore by EDTA Complexometric Titration

HAN Xiao^{1,2}

(1. BGRIMM MTC Technology Technical Co., Ltd., Beijing 102628, China;

2. Beijing Key Lab of Mineral Resource Evaluation & Analysis, Beijing 102628, China)

Abstract The sample was decomposed by hydrochloric acid, nitric acid, hydrofluoric acid and perchloric acid, and at pH=6-9, Fe, Al, Cr, Ti, Ag, Hg, Bi, Ni, Co, Pb, Zn, Cu, Cd and Mn were separated by hexamethylenetetramine-copper reagent. Calcium and magnesium were determined by EDTA complexometric titration in ammonia solution of pH = 10 and ammonium chloride buffer solution of ammonia chloride as acid chromium blue K-naphthol green Bas indicator; or calcium was determined by EDTA complexometric titration in potassium hydroxide solution with calcium reagent as indicator. The content of magnesium or calcium (< 5%) with low content can be accurately determined by ICP-AES when the sample is high in calcium and low in magnesium or high in magnesium and low in calcium. Calcium and magnesium in three standard samples were determined by this method. The results were in agreement with the certified values. The relative standard deviation was between 0.69% and 1.3% ($n=7$), and the recovery was between 99% and 102%. This method is practical and has been successfully applied to the determination of calcium and magnesium in various ores.

Keywords volumetric method; ICP-AES; ore; calcium; magnesium.

收稿日期: 2018-10-24 修回日期: 2019-01-10

作者简介: 韩晓, 女, 高级工程师, 主要从事地矿和冶金样品的无机元素的分析检测研究。E-mail: 404864354@qq.com

本文引用格式: 韩晓. EDTA 络合滴定法快速测定矿石中钙、镁[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2): 54-57.

HAN Xiao. Rapid Determination of Calcium and Magnesium in Ore by EDTA Complexometric Titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2): 54-57.

前言

铁矿、灰岩、硅灰石、白云石以及菱镁矿中钙和镁的含量经常受到人们的重视,但由于现实中矿石的多样性,干扰元素分离的复杂性以及终点颜色变化的难以判断,给分析测试工作带来了极大的不便。EDTA 容量法^[1-3]是目前在测定矿石中钙或镁含量中应用最广泛的,由于分离干扰元素的方法种类繁多,因此在保证样品分析准确的前提下,找到简便快速的检测方法尤为重要,本文对传统的 EDTA 容量法^[4-5]进行了优化,这些优化主要体现在溶解试样的方法选择、掩蔽剂、指示剂的选择、低含量 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的光谱法测定^[6],还考察了此方法的检出限、准确度、精密度等,结果表明此方法快速准确,简便可靠。证明该方法对各类矿石都基本适用,能为日常检测工作提高效率。

1 实验部分

1.1 主要试剂

硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸、盐酸羟胺均为分析纯。

氧化钙标准溶液(1 g/L):称取 1.784 8 g 碳酸钙(优级纯,经 120 °C 烘干)于烧杯中,用少量稀盐酸溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,以水定容。此溶液含氧化钙。

铜试剂溶液(50 g/L,现用现配)、六次甲基四胺(350 g/L)、氢氧化钾溶液(200 g/L 和 500 g/L)、L-半胱氨酸(10 g/L)、三乙醇胺(1+4)。

氨水-氯化铵缓冲溶液(pH=10):称取 67.5 g 氯化铵加 570 mL 氨水,用水稀释至 1 000 mL,混匀。

酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 指示剂:将 0.3 g 酸性铬蓝 K 固体粉末和 0.75 g 萘酚绿 B 固体粉末与 50 g KNO_3 一起研细磨匀,储存于磨口瓶中。

钙试剂:称取 0.2 g 2-羟基(2-羟基-4-磺酸-1-重氮萘)3-萘酸与 20 g 硫酸钾混合,研磨后保存于磨口瓶中。

EDTA 标准溶液(约 0.02 mol/L):称取 8 g EDTA 溶解于 200 mL 热水中,冷却后稀释至 1 000 mL,混匀,按标定方法标定 EDTA 的浓度。

1.2 EDTA 的标定

移取 3 份 10.00 mL 氧化钙标准溶液(1 g/L),分别置于 250 mL 烧杯中,用水稀释至 100 mL,依次加入 0.2 g 盐酸羟胺,5 mL 三乙醇胺(1+4),

4 mL L-半胱氨酸(10 g/L),10 mL 氢氧化钾溶液(200 g/L),每一种试剂加入后都需要摇匀,然后加入约 0.1 g 钙指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至由酒红色变为纯蓝色,即为滴定终点。取 3 次标定结果的平均值。3 次结果极差值不应大于 0.05 mL。按下式计算 EDTA 标准滴定溶液的浓度:

$$c = \frac{m}{56.078 \times (V_1 - V_0)}$$

式中, c 为 EDTA 标定溶液的摩尔浓度, mol/L; m 为标定时加入氧化钙的质量, g; 56.078 为氧化钙的摩尔质量, g/mol; V_1 为滴定氧化钙时消耗 EDTA 标定溶液的体积, mL; V_0 为滴定空白溶液消耗 EDTA 标定溶液的体积, mL。

1.3 实验方法

称取 0.20 g(精确至 0.000 1 g)在 105 °C 烘 2 h 的试样置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中,用少量水润湿,加入 15 mL 盐酸低温加热约 10 min,加入 5 mL 硝酸和 5 mL 氢氟酸,继续低温加热至试样蒸至近干,取下稍冷,加入 3 mL 高氯酸,继续加热至冒尽高氯酸白烟,取下冷却。加入 2 mL 盐酸及少量水,加热溶解盐类,取下冷至室温,将溶液转入 150 mL 烧杯中,低温蒸至湿盐状,剩 1~2 mL 体积,加入 20 mL 六次甲基四胺(350 g/L),搅匀,加热到 70~80 °C 保持 10~15 min,取下冷却,移入预先盛有 5 mL 铜试剂溶液(50 g/L,现用现配)的 100 mL 容量瓶中,以水定容。用慢速定量滤纸过滤于 250 mL 烧杯中,弃去最初流下的 10~15 mL 滤液,吸取两份 25.00 mL 于 250 mL 锥形瓶中。

钙量的滴定:一份滤液中加入 0.2 g 盐酸羟胺,5 mL 三乙醇胺(1+4),4 mL L-半胱氨酸(10 g/L),再加入 10 mL 氢氧化钾溶液(200 g/L),搅拌均匀。加入 0.1 g 钙试剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色,即为终点。

钙镁含量的滴定:向另一份溶液中加入 0.2 g 盐酸羟胺,5 mL 三乙醇胺(1+4),4 mL L-半胱氨酸(10 g/L),加入 10 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液,约 0.1 g 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂,用 EDTA 标准溶液滴定至溶液呈天蓝色即为终点。

2 结果与讨论

2.1 溶样方式的选择

考察了 5 种常见的矿石溶样方式:

1) 0.2 g 试样+5 mL 硝酸+10 mL 氢氟酸+3 mL 硫酸(1+1)于铂皿中; 2) 0.2 g 试样+5 mL 硝酸+

10 mL 氟化物+3 mL 硫酸(1+1)于玻璃杯中;3)0.2 g 试样+15 mL 盐酸+5 mL 硝酸+5 mL 氟化物+3 mL 硫酸(1+1)于玻璃杯中;4)0.2 g 试样+15 mL 盐酸+5 mL 硝酸+5 mL 氟化物+3 mL 高氯酸于玻璃杯中;5)0.2 g 试样+15 mL 盐酸+5 mL 硝酸+5 mL 氢氟酸+3 mL 高氯酸于聚四氟乙烯烧杯中。其中,玻璃杯的溶样效果不好,当样品中含硅较高时能影响钙的终点判断,氟化物除硅效果不如氢氟酸;若实验室无铂皿就无法进行操作,因此实验选择第 5 种溶样方式,简单易操作。

2.2 指示剂的选择

在滴定法测定钙镁含量时,指示剂的选择极为重要,决定着滴定终点是否容易判断。指示剂的性质要相对稳定,终点指示要明显并且灵敏。在测定过程中,一般采用铬黑 T 或酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 作为指示剂。当溶液 pH=10 时,三乙醇胺能掩蔽铁使其不与 EDTA 络合,但对铬黑 T 指示剂会有封闭作用,故本实验不选用铬黑 T 指示剂。根据实验的实际情况,酸性铬蓝 K 和萘酚绿 B 的配比影响着实验终点判定效果,实验中选择 2.5 的配比,即是将 0.3 g 酸性铬蓝 K 和 0.75 g 萘酚绿 B 与 50 g KNO₃ 一起研细,滴定终点变色明显且灵敏。由于使用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂时,Fe³⁺ 含量允许量为 400 μg,即使不使用掩蔽剂,微量铁离子也不会干扰对钙镁的测定,所以选择酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 作为指示剂要优于铬黑 T。

2.3 干扰元素的消除

铁、铝、铬、钛、银、汞、铋、镍、钴、铅、锌、铜、镉、锰等金属离子在 pH 值为 6~9 时,经六次甲基四

胺-铜试剂作用后析出沉淀并与钙、镁分离,从而消除干扰。痕量金属离子的存在对酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂和钙试剂有封闭作用,有的会使结果严重偏高,故在六次甲基四胺-铜试剂分离后,还须依次加入一定量的三乙醇胺、盐酸羟胺、L-半胱氨酸溶液消除其干扰。

2.4 钙量滴定条件的控制

在滴定钙时,当溶液中镁含量较高时,生成的氢氧化镁沉淀对钙离子有一定的吸附作用,故需在加入氢氧化钾前加入 2 mL 蔗糖溶液(20 g/L)以消除沉淀对钙离子吸附。而对于镁含量过于偏低的矿石,在测定钙含量时,须加入一定量的镁离子。若溶液中磷含量较高时,加入糊精作保护剂,抑制磷酸钙的生成和减少对钙离子的吸附等。可见钙的准确滴定相对于钙镁含量的滴定要困难很多。

2.5 低含量 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的光谱测定

由于钙量测定时条件比较难以控制,钙滴定终点的影响因素比较多,而钙镁含量滴定时终点颜色变化相对明显,容易测定,所以当样品钙高或者镁高时,相对应的低含量的镁量或钙量(<5%)可用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法准确测定,用滴定出来的钙镁含量减去 ICP-AES 法测定的钙或镁量,可换算出高含量的钙或镁值,操作简单,结果也更为准确。

2.6 样品分析的精密度实验

按实验方法和用(ICP-AES)法分别对以下样品独立进行 7 次平行测定,考察方法的精密度,试样分析结果见表 1。

表 1 试样分析结果

Table1 Sample analysis results(n=7)						/%			
样品名称	钙认定值	镁认定值	钙镁滴定合量平均值	标准偏差 s	RSD	钙光谱测定平均值	镁光谱测定平均值	计算钙量平均值	计算镁量平均值
菱镁矿 1 号			28.62	0.283	0.99	0.22			28.49
菱镁矿 2 号			28.78	0.354	1.2	0.41			28.53
铅矿石 GBW(E) 070107	12.26	0.77	13.59	0.170	1.3		0.77	12.31	
镍矿石 GBW(E) 070115	3.24	5.23	7.19	0.064	0.89	3.26			5.23
高铬镍铁矿	0.29	12.05	12.24	0.084	0.69	0.29			12.07

由表 1 可知菱镁矿中镁的含量高,钙含量低,适合此法,简单易操作。同时测定三种矿石标准样品,铅矿石(济南众标科技有限公司研制)中的钙,理论值是 12.26%,此法测定值 12.31%;镍矿石((济南众标科技有限公司研制)中的镁,理论值是 5.23%,

此法测定值 5.23%;高铬镍铁矿(山东省冶金科学研究院))中的镁,理论值是 12.05%,此法测定值是 12.07%。

2.7 加标回收实验

选取铅矿石和高铬镍铁矿做加标回收实验,分

别加入不同量钙或镁进行测定,结果见表 2。由表 2 可知加标回收率在 99%~102%,方法准确度高。

表 2 回收率实验

Table 2 Recovery rate experiment					/%				
样品名称	钙含量	钙加入量	测得量	回收率	样品名称	镁含量	镁加入量	测得量	回收率
铅矿石	12.26	6.00	18.55	101.6	高铬镍铁矿	12.05	6.00	18.23	101.0
铅矿石	12.26	12.00	24.17	99.6	高铬镍铁矿	12.05	12.00	23.89	99.3
铅矿石	12.26	24.00	36.62	101.0	高铬镍铁矿	12.05	24.00	36.23	100.5

3 结论

由于钙量测定时条件比较难以控制,钙滴定终点的影响因素比较多,而钙镁含量滴定时终点颜色变化相对明显,相对容易测定,所以当样品钙高或者镁高时,相对应的低含量的镁量或钙量(<5%)可用 ICP-AES 法准确测定,用滴定出来的钙镁含量减去 ICP-AES 法测定的钙或镁量,可换算出高含量的钙或镁值,操作简单,结果也更为准确。用该方法对三个标准样品中的钙和镁进行多次测定,结果与认定值相符,相对标准偏差在 0.69%~1.3%(n=7),加标回收率在 99%~102%。此法实用性强,已经成功应用于各类矿石中钙镁的检测。

参考文献

[1]《有色金属工业分析丛书》编辑委员会. 重金属冶金分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1994:174-188.

[2]北京矿冶研究总院测试研究所. 有色冶金分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2008:210-215.

[3]北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990:123-128, 234-236,246-247.

[4]孔凡丽. Na₂EDTA 滴定法测定复杂高铋物料中铅[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2018,8(4):56-60.

[5]杨春林,陈潮炎. EDTA 络合滴定法测定选铁尾矿中 CaF₂ 含量[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2016,6(2):20-24.

[6]阮桂色. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)技术的应用进展[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*),2011,1(4):15-18.