

大量 Li^+ 存在对 Mg^{2+} 分析测定的影响研究

王士强^{1,3}, 高洁^{1,3}, 余学^{1,3}, 张宝军², 孙柏¹, 邓天龙¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 成都理工大学, 四川 成都 610059; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 在含锂盐湖卤水体系中, 大量 Li^+ 的存在, 对络合滴定法测定 Mg^{2+} 易产生较大的干扰, 使分析结果偏高。根据盐湖卤水体系中锂盐的含量, 通过调整正丁醇和无水乙醇混合液的加入量可很好地抑制 Li^+ 的干扰, 从而保证 Mg^{2+} 分析结果的相对误差不超过 0.3%。

关键词: 盐湖卤水体系; 锂; 镁; 正丁醇; 乙醇

中图分类号: O655.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2007)01-0044-05

0 前言

我国是一个多盐湖的国家, 盐湖中蕴藏着极其丰富的矿产资源, 是我国重要的无机盐原料宝库, 开展对盐湖卤水体系相平衡的基础研究, 对盐湖资源的综合利用与开发具有重要意义。因此在相化学研究方面, 对盐湖卤水相应体系各成分的准确分析测定, 直接关系到实验数据的可靠性。

锂盐是极易溶解的电解质, 在 25 °C 时 Li_2SO_4 饱和浓度为 3.144 mol/kg, LiCl 更是高达 19.958 mol/kg。通常情况下, Mg^{2+} 采用 EDTA 络合滴定法测定^[1], 饱和盐湖卤水中大量 Li^+ 存在时, 对 Mg^{2+} 测定结果产生较大的影响。滴定突变不明显, 终点不易判断, 致使结果偏高^[2]。容量法测定 Mg^{2+} 时, Li^+ 对测定 Mg^{2+} 干扰的消除方法已见报道^[2-4], 翟宗玺等^[4] 提出了用正丁醇和无水乙醇的混合液消除这种干扰的方法, 在其研究中, 锂镁的浓度较低, 并且锂镁的质量比小于 2。当锂镁比大于 2 时, 文献^[3] 建议使用重量法测定镁, 但是该方法步骤较

为繁琐。作者对锂、镁的硫酸盐和氯化物共存体系, 开展了一系列的实验研究, 在含锂量较高范围内, 通过调整混合醇的加入量, 成功的探索出在络合滴定中消除 Li^+ 对测定 Mg^{2+} 干扰的方法, 实验结果令人满意。

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

镁标准溶液 1: 高纯 MgSO_4 (天津市光复精细化工研究所, 批号: 20030609) 在 680 °C 灼烧 4 h, 取出置于干燥器中冷却至室温后, 准确称取 4.952 5 g, 用二次蒸馏水转入 1 000 mL 容量瓶中, 摇匀, 放置一昼夜, 稀释至刻度, Mg^{2+} 含量为 1.000 0 mg/mL。

镁标准溶液 2: 高纯 MgSO_4 (天津市光复精细化工研究所, 批号: 20030609) 在 680 °C 灼烧 4 h, 取出置于干燥器中冷却至室温后, 准确称取 2.265 0 g, 用二次蒸馏水转入 500 mL 容量瓶中, 摇匀, 放置一昼夜, 稀释至刻度, Mg^{2+} 含量为 0.914 7 mg/mL。

收稿日期: 2006-04-17

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目资助

作者简介: 王士强(1980-), 无机化学专业硕士研究生, 通讯作者: 邓天龙, Email: tldeng@isl.ac.cn

镁标准溶液 3: 准确称取 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (重结晶 A. R.) 4.563 7 g, 用二次蒸馏水转入 500 mL 容量瓶中, 摇匀, 放置一昼夜, 稀释至刻度。用 EDTA 标准溶液标定, Mg^{2+} 含量为 1.091 2 mg/mL。

锂盐溶液 1、2: 重结晶 A. R. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在 85°C 烘制 4 h, 取出置于干燥器中冷却至室温后, 准确称取 18.459 1、18.460 0 g, 用二次蒸馏水转入 500 mL 容量瓶中, 摇匀, 放置一昼夜, 稀释至刻度, Li^+ 含量分别为 4.005 1、4.005 3 mg/mL。

锂盐溶液 3: 用 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (重结晶 A. R.) 试剂配制, 用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液标定, Li^+ 含量为 9.052 9 mg/mL。

混合醇: 将正丁醇与无水乙醇分别按照体积比为 1:1、1:5、1:7、1:8、1:10、1:12、1:15 配制系列的混合醇溶液。

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液: 称取 60 g NH_4Cl (A. R.) 溶于水中, 加入 240 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R.), 用水稀释至 3 000 mL, 摇匀, 该溶液 $\text{pH} \approx 10$ 。

铬黑 T 指示剂: 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% 乙醇稀释至 100 mL。

EDTA 标准溶液: 称 73.81 g 乙二胺四乙酸二钠 (A. R.) 溶于 4 000 mL 水中, 用镁标准溶液标定。

其它溶液按常规配制, 所用试剂均为重结晶的 A. R. 试剂; 实验所用水均为经电渗析脱盐、混合床离子交换树脂处理后的二次蒸馏水, 其电导率 $\leq 1.2 \times 10^{-4}$ S/m。

1.2 实验方法

取一定量的镁标准溶液于锥形瓶中 (m_1 , mg), 加入已知量的锂盐溶液, 混合成不同比例的试样, 加入 10 mL $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液, 滴加 12 滴铬黑 T 指示剂, 用水稀释至 50 ~ 60 mL, 加入一定量的混合醇溶液, 用 EDTA 标准溶液滴定至酒石红色突变为天青色 (V_1 , mL)。通过调整混合醇的加入量, 使实验值与实际值在滴定分析允许的误差范围内 ($\leq 0.3\%$)。

$$Er\% = m_1 - C_1 V_1 M$$

式中, m_1 为移取镁标准溶液的质量, 单位 mg; C_1 为 EDTA 的浓度, 单位 mol/L; M 为镁的原子量; V_1 为 EDTA 的滴定体积, 单位 mL。

1.3 结果与讨论

1.3.1 不同比例混合醇消除干扰的研究

选择锂镁质量比为 6.68 的混合试样, 进行了不同比例混合醇消除 Li^+ 对络合滴定测定 Mg^{2+} 干扰研究。在试样中分别加入 1:1、1:5、1:7、1:8、1:10、1:12、1:15 的混合醇各 20 mL、25 mL, 实验结果见表 1。

表 1 不同比例混合醇消除 Li^+ 对 Mg^{2+} 测定干扰的实验结果

Table 1 The effects of different mixing ratio of the alcohols on eliminating the interference of Li^+ on the measurement of Mg^{2+}

序号	混合醇比例	$m(\text{Mg}^{2+})^*/\text{mg}$	$m(\text{Li}^+): m(\text{Mg}^{2+})$	$V_{\text{混合醇}}/\text{mL}$	测定 $m(\text{Mg}^{2+})/\text{mg}$	$Er\%$
1	1:1	15.000	6.68	25	油状, 突变不明显	
2	1:5	15.000	6.68	20	15.078	+0.52
		15.000	6.68	25	15.036	+0.24
3	1:7	15.000	6.68	20	15.060	+0.40
		15.000	6.68	25	15.018	+0.12
4	1:8	15.000	6.68	20	15.054	+0.36
		15.000	6.68	25	15.018	+0.12
5	1:10	15.000	6.68	20	15.060	+0.40
		15.000	6.68	25	15.024	+0.16
6	1:12	15.000	6.68	20	15.072	+0.48
		15.000	6.68	25	15.030	+0.20
7	1:15	15.000	6.68	20	15.084	+0.56
		15.000	6.68	25	15.042	+0.28

* 为取镁标准溶液 1

混合醇的加入,使滴定终点突变明显,终点颜色观察比较清晰。如果混合醇中正丁醇的比例过高,则混合醇与水不能相互混溶。加入不同比例混合醇产生的相对误差见图 1。

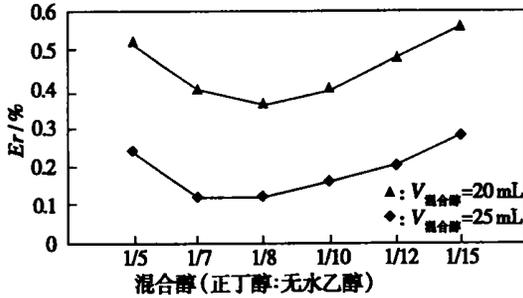


图 1 不同比例混合醇对测定结果的影响

Fig. 1 The effects of mixing ratio of the alcohols on the measurement result

由图 1 可见 1:5~1:15 的正丁醇与无水乙醇的混合液加入 20 mL,消除干扰后产生的相对误差较大,而加入 25 mL 混合醇时,消除干扰

较为理想。混合醇中正丁醇的含量过低或过高,都使得测定 Mg^{2+} 的相对误差增大。实验结果表明:1:7~1:10 的混合醇是较理想的比例,终点颜色突变鲜明。在以下的实验中,作者均选用 1:10 的混合醇,测定 Mg^{2+} 的终点敏锐、终点颜色突变更鲜明。

1.3.2 不同浓度的 Li^+ 对测定 Mg^{2+} 干扰的研究

在锂、镁混合试样中,分别加入不同量的 1:10 混合醇溶液,用 EDTA 标准溶液滴至酒石红色突变为天青色。不同浓度的 Li^+ 对测定 Mg^{2+} 干扰消除的实验结果分别见表 2 和图 2。

由图 2 可见,在相同锂镁质量比下,随着溶液中锂的浓度增加, Li^+ 对测定 Mg^{2+} 的干扰,呈上升趋势;在相同的镁浓度条件下,随着溶液中锂镁质量比的升高, Li^+ 对测定 Mg^{2+} 的干扰亦呈现增大趋势。由此可见,不同浓度的 Li^+ 对测定 Mg^{2+} 的干扰,随着溶液中锂的质量增加,干扰也相应增加。

表 2 混合醇消除不同浓度 Li^+ 对测定 Mg^{2+} 干扰的分析结果

Table 2 Results of eliminating various concentration of Li^+ on the measurement of Mg^{2+} by the mixed alcohols

$m(Li^+)$: $m(Mg^{2+})$	$V_{混合醇}$ /mL	$m(Mg^{2+})^*$ /mg	Er / %	$m(Mg^{2+})^{\#}$ /mg	Er / %	$m(Mg^{2+})^*$ /mg	Er / %	$m(Mg^{2+})^{\#}$ /mg	Er / %
/	/	18.294 ^{**}	/	15.000 [#]	/	9.147 ^{**}	/	4.5735 ^{**}	/
8.01	30	18.331	+0.20	15.024	+0.16	9.157	+0.11	4.566	-0.16
5.34	25	18.313	+0.10	15.012	+0.08	9.144	-0.03	4.560	-0.30
2.67	15	18.319	+0.14	15.018	+0.12	9.150	+0.03	4.560	-0.30

*为实验测定结果; ** 镁标准溶液 2; # 镁标准溶液 1。

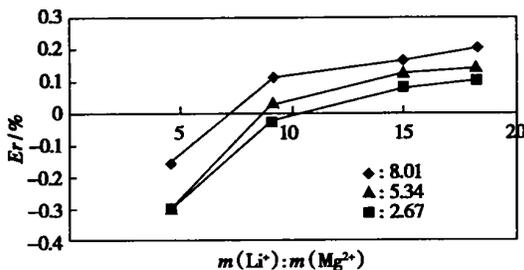


图 2 不同浓度锂镁质量比和相对误差之间的关系

Fig. 2 Influence of lithium concentration and Li:Mg ratio on measurement error

扰的研究

在锂、镁混合试样中,分别加入一定量的 1:10 混合醇溶液,用 EDTA 标准溶液,滴至酒石红色突变为天青色。通过调整混合醇的加入量,使实验值与实际值在滴定分析允许的误差范围内($\leq 0.3\%$),实验结果见表 3。

实验中锂、镁的硫酸盐混合试样,按照文献 [5] 的相点数据配制。从溶液中含锂质量与需要加入混合醇量的关系可以看出, Li^+ 对测定 Mg^{2+} 的干扰与溶液中含锂质量有关。随着溶液中含锂质量增加,需要加入混合醇的体积也相应的增加,因而加入混合醇消除 Li^+ 干扰的

1.3.3 混合醇 (1:10) 消除 Li^+ 对测定 Mg^{2+} 干

表 3 混合醇(1:10)消除 Li^+ 对测定 Mg^{2+} 干扰的分析结果Table 3 Results of eliminating lithium interference on Mg^{2+} measurement with 1:10(V/V) alcohol mixture

序号	$V_{\text{Mg}^{2+}}$ /mL	$m(\text{Mg}^{2+})$ /mg	V_{Li^+} /mL	$m(\text{Li}^+)$ /mg	$m(\text{Li}^+):$ $m(\text{Mg}^{2+})$	$V_{\text{混合醇}}$ /mL	测定 $m(\text{Mg}^{2+})$ /mg	Er / %
1	20.00*	20.000	0.00	0.00	0	0	19.988	-0.06
2	15.00*	15.000	1.76	7.05	0.47	0	15.042	+0.28
3	15.00*	15.000	1.76	7.05	0.47	5	14.982	-0.12
4	15.00*	15.000	3.75	15.00	1.00	10	14.976	-0.16
5	15.00*	15.000	5.00	20.03	1.34	10	15.006	+0.04
6	15.00*	15.000	10.00	40.05	2.67	15	15.018	+0.12
7	15.00*	15.000	15.00	60.08	4.01	20	15.012	+0.08
8	15.00*	15.000	20.00	80.10	5.34	25	15.012	+0.08
9	15.00*	15.000	25.00	100.13	6.68	25	15.024	+0.16
10	15.00*	15.000	30.00	120.15	8.01	30	15.024	+0.16
11	15.00**	16.368	16.30	147.56	9.02	35	16.380	+0.073
12	15.00**	16.368	18.10	163.86	10.01	38	16.392	+0.15
13	15.00**	16.368	20.00	181.06	11.06	42	16.398	+0.18
14	15.00**	16.368	21.70	196.45	12.00	45	16.380	+0.073

* 镁标准溶液 1; ** 镁标准溶液 3.

体积,应根据溶液中含锂质量来确定。

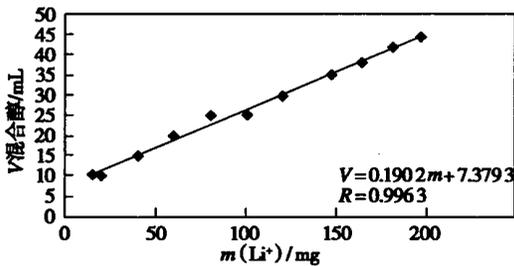


图 3 溶液中含锂的质量和加入混合醇体积的关系

Fig. 3 Correlation of the needed volume of alcohol mixture with the mass of lithium in samples

实验表明,当锂镁质量比小于 0.5 时, Li^+ 对测定 Mg^{2+} 的干扰可以在滴定误差允许范围内。从实验结果看,加入混合醇的体积与溶液中含锂质量呈线性关系(图 3),根据实验测定数据,拟合方程为

$$V = 0.1902m + 7.3793 \quad R = 0.9963$$

式中, V 为加入混合醇的体积,单位 mL; m 为溶液中含锂的质量,单位 mg。

2 结 论

(1) 大量 Li^+ 存在时,当 $m(\text{Li}^+)/m(\text{Mg}^{2+})$

> 1 至 $m(\text{Li}^+)/m(\text{Mg}^{2+}) = 12$ 时,对 Mg^{2+} 的分析结果产生较大影响,通过调整混合醇的加入量,可保证 Mg^{2+} 的滴定分析误差达到 $\leq 0.3\%$ 的高精度要求;

(2) 实验中通过调整正丁醇和乙醇的比例,表明消除 Li^+ 对测定 Mg^{2+} 干扰时,正丁醇与乙醇最佳比例为 1:7~1:10;

(3) 卤水中 Li^+ 对测定 Mg^{2+} 的干扰,与卤水中含锂质量有关,为消除干扰,加入混合醇的量,应根据卤水中含锂质量来确定;

(4) 从含锂、镁氯化物和硫酸盐两个共存体系对锂镁干扰进行研究,发现加入混合醇消除 Li^+ 对测定 Mg^{2+} 干扰的方法,仅与被测溶液中含锂质量有关,而与共存盐类型无关,均可取得令人满意的结果。

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[M]. 北京: 科学出版社, 1988. 47-52.
- [2] 翟宗玺, 王建国, 张惠玲. 盐湖饱和卤化镁卤水综合利用工艺中大量锂存在下常量镁的容量分析方法[J]. 盐湖科技资料, 1977(1-2): 15-17.
- [3] 李冰, 宋彭生. 饱和卤水中大量 Li^+ 存在对 K^+ 和 Mg^{2+} 分析结果的影响[J]. 盐湖研究, 1995, 3(1): 73-76.
- [4] 乌志明, 谈晶. 锂对 EDTA 滴定镁钙的影响[J]. 理化检

测·化学分册, 2004, 40(2): 109-110

SO₄²⁻-H₂O 25 °C 相关性和溶液物化性质研究[J]. 物理化

[5] 李冰, 王庆忠, 李军, 等. 三元体系 Li⁺, K⁺(Mg²⁺)/

学学报. 1994, 10(60): 536-542

Study on the Interference of Coexisting Lithium Ion on the Measurement of Magnesium Ion

WANG Shi-qiang^{1,3}, GAO Jie^{1,3}, YU Xue^{1,3}, ZHANG Bao-jun², SUN bai¹, DENG Tian-long¹

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;*

2. Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: It is well known that the presence of lithium in brine samples would lead to significant errors in magnesium measurements by titration methods. The present work deals with the elimination such interference caused by lithium. It was observed that the interference strengthens as lithium concentration of lithium-to-magnesium ratio increases. Moreover, the volume of the n-butanol-ethanol mixture needed is proportional to the mass of lithium in the samples. By adding different amounts of the alcohol mixture to samples, the analytical error could be within 0.3%.

Key words: Salt-lake brine; Lithium; Magnesium; n-Butanol; Ethanol