

紫外-可见分光光度法研究十八胺对钙、镁络合滴定的影响

卿彬菊^{1,2}, 刘海宁^{1,2}, 叶秀深^{1,2}, 李 权¹, 郭 敏^{1,2}, 刘腾云^{1,2}, 吴志坚^{1*}

1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘 要 研究了浮选剂十八胺(ODA)对 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子络合滴定的影响, 主要进行了两组对比实验: (1) 滴定前将十八胺固体不过滤, 直接进行滴定分析。结果表明这种情况下, 十八胺对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的络合滴定都有较大影响, Mg^{2+} 离子的滴定终点难以判断, Ca^{2+} 离子的滴定终点虽然可以判断, 但与不含十八胺的相应空白溶液相比有明显的分析误差。对相关溶液的紫外-可见分光光度分析进一步确认了该实验结果。(2) 滴定前将十八胺不溶物过滤掉, 然后进行滴定分析。结果表明这种情况下, 十八胺对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子络合滴定的影响可以被基本消除。光谱扫描和时间扫描结果显示, 滴定前将十八胺过滤后, 对于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 两种离子, 溶液最大吸收的位置及溶液吸光度的变化情况都与无十八胺的空白溶液接近。

关键词 十八胺; 钙; 镁; 络合滴定; 紫外-可见光谱

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)10-2829-04

引 言

盐湖卤水中含有丰富的 K, Na, Ca, Mg 等元素, 是制备无机盐化工产品的重要资源。盐湖化工生产过程中, 各个环节的卤水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子含量的测定, 对于产品质量控制有重要意义。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子含量的分析, 一般采用络合滴定法和分光光度法, 近年也出现了一些新方法, 如激光等离子体光谱法^[1]、计算光谱配位滴定法等。对于盐湖卤水中常量 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子含量的分析, 多采用络合滴定法。利用卤水制备某些无机化工产品(如 KCl)的过程中, 需要向卤水中加入有机试剂, 这些有机试剂对卤水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子含量的分析可能会造成一定的影响。

十八胺是一种有效的 K 浮选剂, 在盐湖提 K 过程中应用颇为广泛。工业生产过程中往往将其配成热的 HCl 悬浊液, 然后用于 K 的浮选分离。提 K 后的 Mg 盐可用于制备无水 MgCl_2 、高纯 Mg 砂和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等 Mg 产品, 但是由于提 K 过程中浮选剂的加入, 对 Mg 产品生产过程和产品质量都会产生一定的负面影响。本文主要利用紫外-可见分光光度法, 研究提 K 浮选剂十八胺对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 络合滴定的影响, 找到消除影响的办法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

TU-1810PC 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司), SYZ-B 型石英亚沸高纯水蒸馏器(江苏省宜兴市勤华石英玻璃仪器厂), 六水氯化镁、无水氯化钙、铬黑 T 指示剂、钙指示剂和乙二胺四乙酸二钠盐皆为分析纯试剂, 十八胺为工业用品, 由青海省化工设计研究院提供。配制 0.938 5 和 0.018 77 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液、0.958 5 和 0.019 17 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液以及 0.020 11 mol $\cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液用于实验。

1.2 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子含量的分析

参考《卤水与盐的分析方法》^[2], 采用络合滴定法分析不同条件下钙、镁离子的含量。

1.3 溶液的光谱扫描

对实验过程中的部分溶液进行必要的处理后, 进行紫外可见光谱扫描以研究十八胺对 Ca, Mg 络合滴定的影响。

2 结果与讨论

2.1 十八胺溶液及悬浊液的紫外光谱扫描

十八胺在水中溶解后, 溶液无色透明。对十八胺溶液及

收稿日期: 2008-09-02, 修订日期: 2008-12-06

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(kzcx2-yw-115)和青海省重大科技攻关项目(2007-G-153)资助

作者简介: 卿彬菊, 女, 1969 年生, 中国科学院青海盐湖研究所博士研究生

*通讯联系人

e-mail: zjw6512@hotmail.com

悬浊液进行紫外光谱扫描的目的,是确定有没有可能通过紫外分光光度法测定十八胺在溶液或悬浊液中的含量。将 0.1 g 十八胺溶于 50 mL 热水中,搅拌,静置,冷却后取下层清液进行光谱扫描。将剩余液体过滤,取滤液进行光谱扫描对比,所得到的光谱扫描曲线如图 1 所示。从图中可以看出,十八胺在 200 nm 以上的波长范围没有紫外吸收峰,不能用简单的紫外分光光度法测定其含量。由于十八胺的溶解度小,有可能利用浊度法测定其含量。这样的结果也表明,十八胺的存在会造成液体浑浊,从而在一定程度上影响滴定终点的观察。

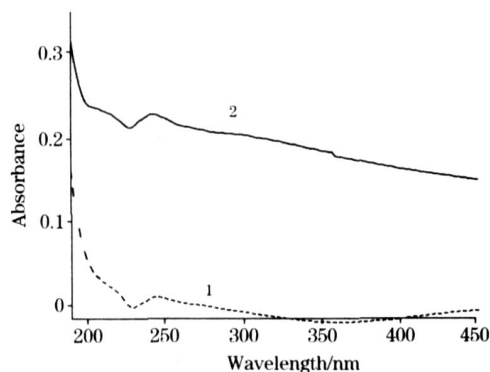


Fig 1 The UV-Visible spectra of the filtrated and not filtrated ODA suspensions

1: Filtrated; 2: Not filtrated

2.2 不存在十八胺的情况下, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子溶液滴定前、滴定终点及 EDTA 过量时的可见光谱扫描

取 0.019 17 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液 15 mL 于 200 mL 锥形瓶中,加入 10 滴铬黑 T 指示剂,对得到的酒石红色溶液进行光谱扫描。

配制与上述相同的溶液,滴加 EDTA 溶液 14.30 mL,达到滴定终点,取该天青色溶液进行光谱扫描。

配制与上述相同的达到滴定终点的溶液,另加 1 mL EDTA 标准溶液使 EDTA 过量,对得到的溶液进行光谱扫描。不同条件下的光谱扫描曲线见图 2。

以 0.018 77 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液取代 MgCl_2 溶液,以钙指示剂取代铬黑 T 指示剂,配制和上述镁溶液类似的三

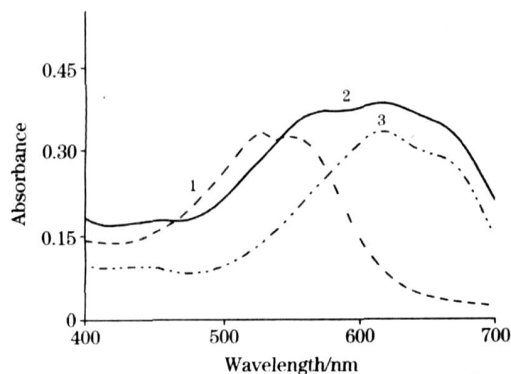


Fig 2 The UV-Visible spectra of Mg^{2+} solutions before titration, at titration end-point, and with excess EDTA

1: Before titration; 2: At titration end-point; 3: With excess EDTA

种钙溶液,进行光谱扫描,结果见图 3。滴定达到终点时消耗 EDTA 溶液 14.00 mL。

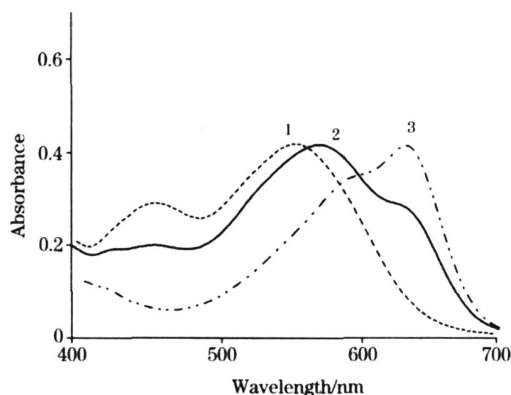


Fig 3 The UV-Visible spectra of Ca^{2+} solutions before titration, at titration end-point, and with excess EDTA

1: Before titration; 2: At titration end-point; 3: With excess EDTA

在滴定过程中, Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子溶液的颜色均是由酒石红色变为天青色, EDTA 过量时呈绿色。由光谱扫描曲线可见,从滴定前到 EDTA 过量, Mg^{2+} 离子溶液的最大吸收波长由约 530 nm 移到约 620 nm; Ca^{2+} 离子溶液的最大吸收波长由约 550 nm 移到约 640 nm。吸收峰位置的移动与溶液颜色的变化相对应。

2.3 滴定前不过滤十八胺不溶物的情况下,十八胺对滴定的影响

取 0.019 17 mol $\cdot$ L $^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液 15 mL 于 200 mL 锥形瓶中,加入 0.1 g 十八胺,摇匀,加热煮沸,冷却后以铬黑 T 为指示剂,用 EDTA 溶液滴定,由于十八胺的影响,滴定终点难以判断。

为了深入研究十八胺对滴定终点的影响,首先配制与上述相同的无 EDTA 的溶液,然后加入与滴定无十八胺的相应溶液到终点时所需 EDTA 溶液相同量的 EDTA 溶液(14.30 mL),将该溶液过滤,向滤液中补加少量铬黑 T 后进行光谱扫描和时间扫描,并与相应的未加十八胺的溶液进行对比,结果见图 4 和图 5。光谱扫描结果显示,加入十八胺后,溶液

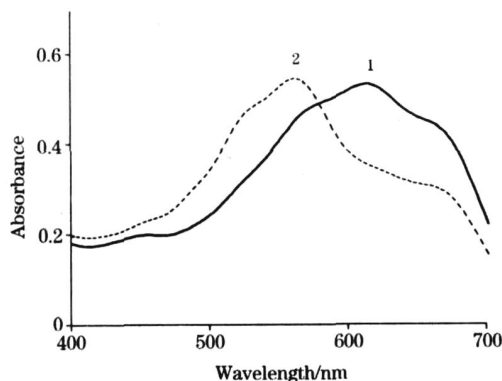


Fig 4 The effect of ODA on the UV-Visible spectra of the Mg^{2+} solutions under the condition of filtration after titration

1: Blank; 2: With ODA

最大吸收的位置向短波方向移动。时间扫描结果显示, 加入十八胺后, 溶液的吸光度变得不稳定。

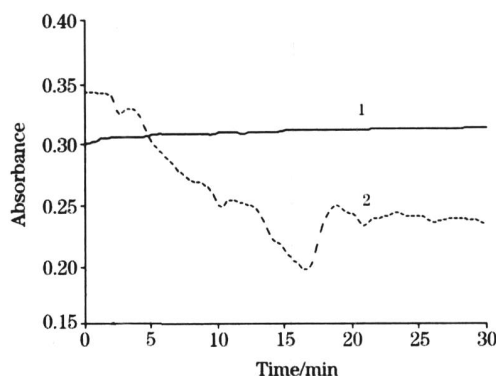


Fig 5 The effect of ODA on the time scanning curves of the Mg^{2+} solutions under the condition of filtration after titration

1: Blank; 2: With ODA

取 $0.01877 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 溶液进行类似实验, 光谱扫描和时间扫描结果见图 6 和图 7。滴定达到终点时消耗的 EDTA 标准溶液的体积 (13.73 mL), 与无十八胺干扰 (14.00 mL) 的情况差别较大。十八胺的存在对 Ca^{2+} 离子滴定过程产生了一定的影响, 但和 Mg^{2+} 的情况不同, 终点仍然可以判断。光谱扫描对比结果显示, 溶液最大吸收峰向长波方向偏移。时间扫描结果显示, 加入十八胺后吸光度变得相对稳定。

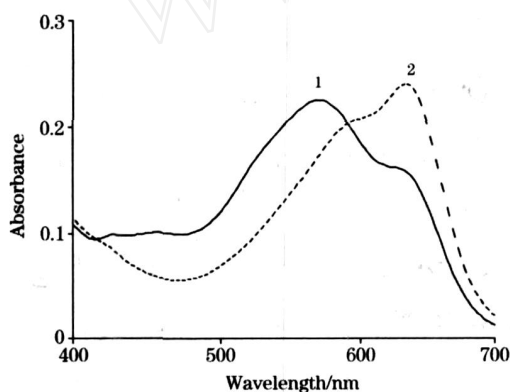


Fig 6 The effect of ODA on the UV-Visible spectra of the Ca^{2+} solutions under the condition of filtration after titration

1: Blank; 2: With ODA

2.4 滴定前过滤十八胺不溶物的情况下, 十八胺对滴定的影响

取 $0.9585 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $MgCl_2$ 溶液 10 mL 于 500 mL 容量瓶中, 加入 200 mL 含 0.5 g 十八胺的热溶液, 定容, 冷却后用普通定性滤纸过滤, 取滤液 15 mL 于 200 mL 锥形瓶中加入铬黑 T 指示剂, 用 EDTA 溶液滴定, 滴定达到终点时 EDTA 消耗量 (14.35 mL) 与无十八胺干扰的情况 (14.30 mL) 接近, 滴定终点可以判断。

为了深入研究滴定前过滤十八胺不溶物的情况下, 十八胺对滴定终点判断的影响, 取上述滴定达到终点后的溶液进行光谱扫描和时间扫描, 并与相应空白溶液进行对比, 结果见图 8 和图 9。光谱扫描结果显示, 滴定前过滤十八胺的情况下, 溶液最大吸收的位置与未加十八胺的溶液几乎相同。时间扫描结果显示, 溶液的吸光度也很稳定。

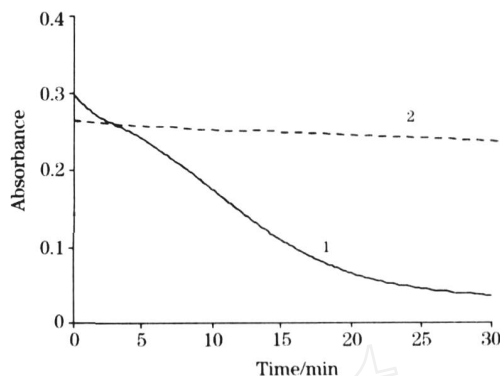


Fig 7 The effect of ODA on the time scanning curves of the Ca^{2+} solutions under the condition of filtration after titration

1: Blank; 2: With ODA

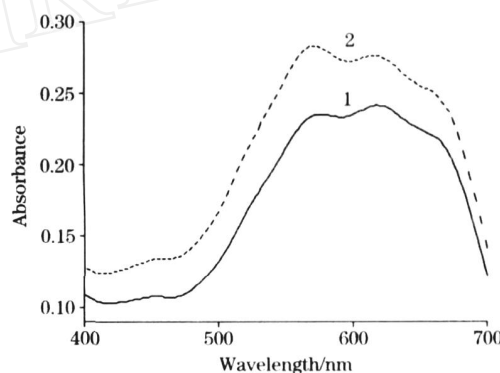


Fig 8 The effect of ODA on the UV-Visible spectra of the Mg^{2+} solutions under the condition of filtration before titration

1: Blank; 2: With ODA

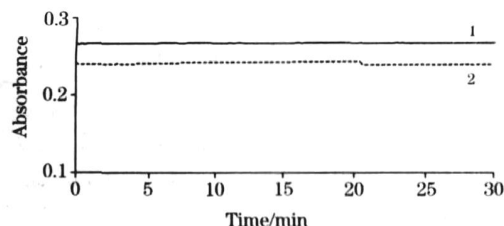


Fig 9 The effect of ODA on the time scanning curves of the Mg^{2+} solutions under the condition of filtration before titration

1: Blank; 2: With ODA

取 $0.9385 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 溶液进行类似实验, 滴定达到终点时 EDTA 消耗量 (14.04 mL) 与无十八胺干扰的情

况(14.00 mL)接近, 滴定终点同样比滴定前不过滤十八胺不溶物的情况明显。

光谱扫描和时间扫描结果见图 10 和图 11。光谱扫描和时间扫描结果显示, 滴定前过滤十八胺的情况下, 溶液最大吸收的位置及溶液吸光度的变化情况都与空白溶液接近。

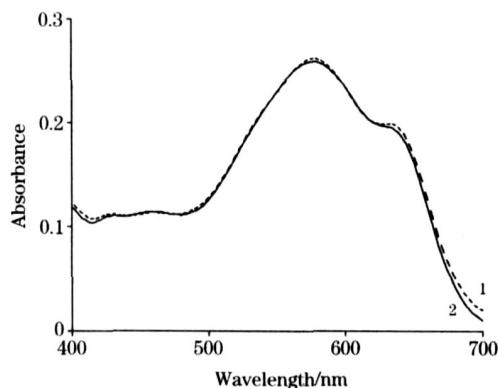


Fig 10 The effect of ODA on the UV-Visible spectra of the Ca^{2+} solutions under the condition of filtration before titration

1: Blank; 2: With ODA

3 结 论

如果在络合滴定之前不将含十八胺的液体过滤, 则十八

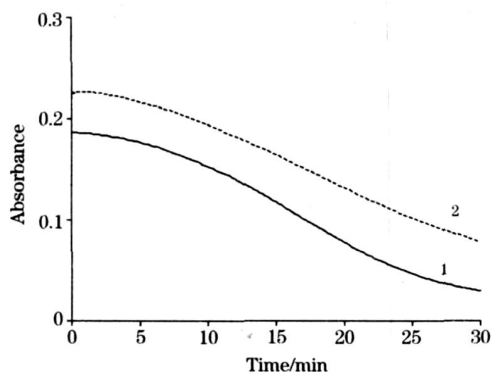


Fig 11 The effect of ODA on the time scanning curves of the Ca^{2+} solutions under the condition of filtration before titration

1: Blank; 2: With ODA

胺对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的络合滴定都有较大影响, Mg^{2+} 离子的滴定终点难以判断, Ca^{2+} 离子的滴定终点虽然可以判断, 但与不含十八胺的相应空白溶液相比有明显的分析误差。如果在络合滴定之前将含十八胺的液体过滤, 则可以基本消除十八胺对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子络合滴定的影响。光谱扫描和时间扫描结果显示, 滴定前过滤十八胺的情况下, 对于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 两种离子, 溶液最大吸收的位置及溶液吸光度的变化情况都与无十八胺的空白溶液接近。

参 考 文 献

- [1] GUO Qing-lin, ZHOU Yu-long, ZHANG Qi-ran, et al (郭庆林, 周玉龙, 张秋琳, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2008, 28(1): 200.
- [2] Analytical Laboratory, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences (中国科学院青海盐湖研究所分析室编). Analytical Methods of Brines and Salts, Second Edition (卤水和盐的分析方法, 第 2 版). Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1988. 47.

Effect of Octadecyl Amine (ODA) on the Complex Titration of Magnesium and Calcium Ions Studied with UV-Visible Spectrophotometry

QING Bin-ju^{1,2}, LIU Hai-ning^{1,2}, YE Xi-ran^{1,2}, LI Quan¹, GUO Min^{1,2}, LIU Teng-yun^{1,2}, WU Zhi-jian^{1*}

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

2. The Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract The effect of flotation agent octadecyl amine (ODA) on the complex titration of both magnesium and calcium ions was studied with two groups of comparative experiments: (1) Before titration, the suspension was not filtered. In this case, ODA had a great effect on the complex titration of both magnesium and calcium ions. The titration end-point of magnesium ions was difficult to be determined. Although the titration end-point of calcium ions could be determined, there was an obvious experimental error compared with the blank solution without ODA. These results were confirmed by the UV-Visible spectrum analyses of the related solutions. (2) Before titration, the suspension was filtered. In this case, the influence of ODA on the complex titration of both magnesium and calcium ions could be removed. UV-Visible spectrum studies showed that, in this case, both the spectra and time scanning curves of the tested solutions were similar to those of the blank solutions.

Keywords Octadecyl amine; Calcium; Magnesium; Complex titration; UV-Visible spectrum

* Corresponding author

(Received Sep. 2, 2008; accepted Dec. 6, 2008)