

# 石灰石中鈣鎂試驗總結報告

鞍山分局檢驗室 郭小偉 花梅珍

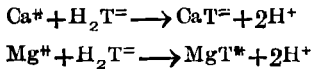
## 緒 言

過去測定鈣、鎂的方法，大都需與其它金屬分離後，用草酸銨沉淀鈣，使鈣與鎂分離，再用磷酸氫二銨沉淀鎂。手續繁而費時多。

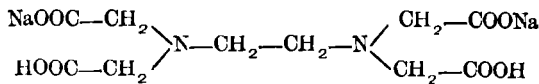
近年來，EDTA 測定鈣、鎂的应用甚為廣泛。在地質局化驗會議上，霍梅廖夫專家也曾提到必須廣泛地利用特里隆，因此結合本室情況，我們試驗了 EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) 直接測定石灰石中之鈣、鎂。方法快速，大大地簡化了操作過程，縮短了所需時間。在質量上又能滿足地質要求。

## 方法原理

在鹼性中 EDTA 與 Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 生成極穩定的無色內絡物，其反應式如下：



註：Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>T 代表

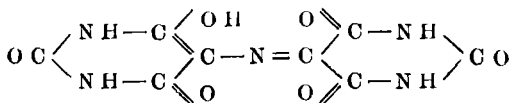


根據報告，鈣之內絡物不穩定常數為 2.6 × 10<sup>-11</sup>，鎂內絡物不穩定常數為 2.0 × 10<sup>-9</sup> [1]。

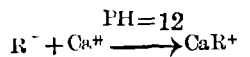
紫脲酸銨 (Murexide) 在酸性和中性中為紅色。由於其離解出酸根 (R<sup>-</sup>)，在鹼性中 (PH > 11) 為紫色。其反應式如下：



註：NH<sub>4</sub>R 代表



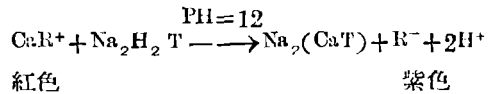
在有 Ca<sup>2+</sup> 存在時，在鹼性中產生下列反應：



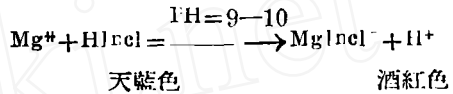
紫色 紅色

EDTA 與 Ca<sup>2+</sup> 的絡合物，比 Ca<sup>2+</sup> 與紫脲酸銨的

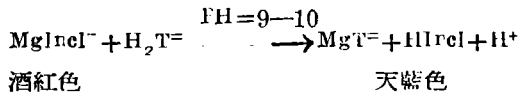
絡合物更穩定。故在 EDTA 滴定 Ca<sup>2+</sup> 時，可用紫脲酸銨作為指示劑。在終點時，EDTA 與所有的 Ca<sup>2+</sup> 結合成無色內絡物，而游離出紫色的 R<sup>-</sup>，根據這一點可辨別終點。



同理，以鉻藍黑 (Eriochrome Blue Black R) 在 PH = 9—10 可作為測定鈣、鎂含量 (或單個定鎂) 的指示劑。



在 EDTA 滴定时，則



根據鈣、鎂含量及鈣之結果，即可算出鎂之含量。

## 干扰离子

Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、能干扰鈣、鎂的測定。但在石灰石分析中，Fe、Al、均已提出，故無影响。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (由於影响 PH 的調節) 與 Cu<sup>2+</sup> (蒸餾水中) 的干扰，在石灰石系統分析中較嚴重。故曾重點試驗了 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 與 Cu<sup>2+</sup> 之影响。

### (甲) 銨鹽影响

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 鹽對於 Ca<sup>2+</sup> 終點的干扰，M、M、Cote-Bahova [2] 已有試驗。實際上，NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 鹽對鈣、鎂含量的測定，也有類似性質的干扰。曾取標準 CaO 100mg，MgO 2mg，緩沖溶液 20ml (PH = 10，67g NH<sub>4</sub>Cl 溶于 570ml 25% NH<sub>4</sub>OH 中用蒸餾水稀釋至 1000 毫升)，0.2% 鉻藍黑指示劑 8 滴 (0.2g 鉻藍黑加入 10ml 緩沖溶液，用無水乙醇稀釋至 100ml)，10% 硫化鈉 1ml，總體積為 100 毫升。進行了銨鹽影响的試驗。

結果如下:

CaO mg/1000	MgO mg/100CC	加入 NH <sub>4</sub> Clg	E. D. T. A. 消耗 ml 数
100	2.0	0.0	27.70
100	2.0	0.5	27.70
100	2.0	1.0	27.70
100	2.0	2.0	27.00
100	2.0	3.0	加指示剂略显紅色
100	2.0	4.0	加指示剂即呈藍色

表 I 鉍鹽对滴定之影响

从上表看出, 鉍鹽之量在 100 毫升溶液中不能超过 1.5g (因加入 1 克, 从处理样品到滴定时, 大約有 0.5 克), 否則結果即偏低。这显然是鉍鹽过多, PH 不能正确調整之故。

### (乙) 銅之影响

在 PH = 9—10 时, Cu<sup>2+</sup>与鉍藍黑形成紅色絡合物, 这种絡合物在 EDTA 过量时, 顏色并不消退[3]。因此影响鈣、鎂之測定。曾吸取了不同量之 Cu, 总体积为 100ml, 加入緩冲溶液 10 毫升(PH=10), 0.2% 鉍藍黑指示剂 8 滴, 試驗了 Cu 的影响。結果如下表:

MgOmg/100ml	Cu mg/100ml	E. D. T. A. 消耗之ml数
2.0	0.0	0.70
2.0	0.023	0.70
2.0	0.046	0.75
2.0	0.060	0.85
2.0	0.12	3.0

表 II 銅之干扰

从上表看出, 在 100 毫升溶液中, 銅之含量超过 0.046mg 即有影响結果之可能性。蒸餾水的含銅量, 往往可以超过上述数字, 虽可用多加指示剂来消除, 但多加指示剂使終点不清。故采用了加硫化鈉来消除銅的影响[4]。

### (丙) 鎂对鈣之影响

在工作中发现, 当 MgO 的含量达到 10% 以上时, CaO 即有偏低之現象。因此用标准液进行了試驗。总体积 100 毫升, 加入 7 毫升 20% 氫氧化鈉, 紫脲酸鉍指示剂少許(約 0.3mg), 用 EDTA 滴定。

另一組則加入蔗糖, 碳酸鈉, 以消除 Mg 之影响[5]。

結果比較如下:

CaO 理論值	加入 MgOmg数 (100ml中)	未加蔗糖— Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		加入蔗糖— Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
		CaO 測得值	誤差	CaO 測得值	誤差
30.64	0.0	30.72	+0.08	30.66	+0.02
30.64	5.0	30.66	+0.02	30.66	+0.02
30.64	10.0	30.38	-0.26	30.44	-0.20
30.64	15.0	30.10	-0.54	30.44	-0.20
30.64	20.0	29.96	-0.68	30.52	-0.12
30.64	25.0	29.82	-0.82	30.52	-0.12
30.64	30.0	29.54	-1.10	30.44	-0.20
30.64	35.0	29.42	-1.22	30.38	-0.26
30.64	40.0	29.26	-1.38	30.52	-0.12

表 III 鎂对鈣之影响

从上表看出, 高含量的鎂, 影响鈣的結果。加入蔗糖碳酸鈉可避免之。

### 标准液測定鈣鎂的試驗

根据以上的情況, 对鈣, 鎂进行了試驗。总体积为 100ml, 含有不同量的鈣, 加入 7 毫升 20% NaOH, 紫脲酸鉍指示剂 0.3—0.5g, 用 E. D. T. A. 規定液滴定。結果如下:

CaO 理論值	CaO 測得值	誤差
11.97	11.97	0.0
23.94	23.94	0.0
35.91	35.94	-0.01
47.88	48.00	+0.02
59.85	59.84	-0.01

表 IV 測得鈣之結果

加入 mg 数	MgO		
	理論值	測得值	誤差
47.88	9.80	9.79	-0.01
47.88	4.90	5.00	+0.10
47.88	2.94	3.13	+0.19
47.88	1.96	1.96	0.00
47.88	0.98	1.07*	+0.09
47.88	0.49	0.40*	0.09

表 V 有鈣存在时鎂測定的結果

从表 IV 看出, 在无鎂存在时, 鈣之結果使人滿

意。在这基础上,进行了溶液中有钙存在,测定镁之含量。在100毫升溶液中,含有47.88毫克CaO,不同含量的镁,加入缓冲溶液(PH=10)20ml,10% Na<sub>2</sub>S<sub>1</sub>1毫升,0.2%,铬蓝黑指示剂8滴,结果如表V:

从表V看出,虽有大量的钙存在,但对镁之测定一般还是使人满意的。但是低含量的镁波动则较大。

### 对测定低镁(<1%)方法之讨论:

根据试验,我们认为<1%的镁是不容易做准的。故曾采用加入过量的EDTA,然后再用标准的MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O进行反滴。但终点稍有误差,对结果影响还是很大的。加入标准镁及锌[7],以及在光电比色计中进行滴定[8],虽可在一定程度上减少终点之误差,但并不方便。因此,我们会试验了低含量镁的比色。

#### (甲) 比色测定少量的镁

根据文献[6]可用比色法测定水中的镁,用铬黑(Eriochrome Black T)作显色剂。我们企图在加入铬蓝黑指示剂后,若发现红色不深,立即进行简单的目视比色测定镁,用铬黑时测定镁之PH最好为9.52。但铬蓝黑(Eriochrome Blue Black R)比色测定镁之最好PH还未见到。因此,曾做了不同PH对镁结果影响之试验:在不同的PH溶液中(用PH计校正),加入20ml缓冲溶液(PH不同),0.2%铬蓝黑1毫升,加入4.90毫克标准氧化镁,稀释至100毫升,苏联ФЭК-M比色计,蓝色滤光片进行比色。在另一组试验中,我们试验了钙-铬蓝黑络合物与PH的关系,结果如图1。

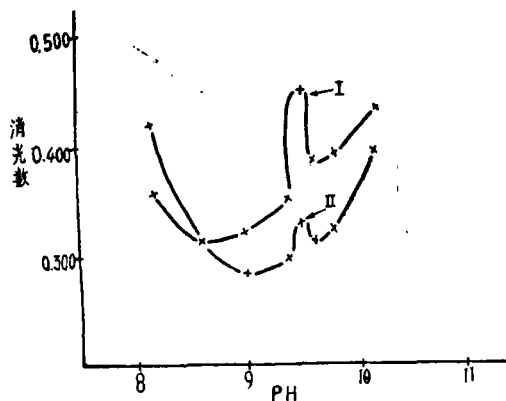


图1 PH对镁发色的关系

I 镁-铬蓝黑曲线; II 钙-铬蓝黑曲线

从图1可看出,同样,镁发色最好是在PH=9.52,在此时钙对镁的影响最小。但必须严格控制,因为在此时出现了“高峰”。若对PH的控制稍一不慎,则其消光数迅速下降。这在大批生产上是不方便的。

#### (乙) 达旦黄(Titer yellow)比色

镁的比色,一般在NH<sub>4</sub><sup>+</sup>存在时甚困难。但在采用达旦黄比色时,曾有文献[7]认为NH<sub>4</sub><sup>+</sup>不太多时可无影响。因此,我们会对达旦黄比色时的一些干扰离子进行了试验。

(1) 干扰离子:

(a) 铵盐的影响:

一般文献上都指出铵盐对测定的影响。有的是将溶液蒸干除去铵盐。郎堯[7]曾作了试验,认为铵盐在最后溶液中,含有0.2g时对结果无影响。我们亦做了试验。其条件为含有一定量的氧化镁加入不同量的铵盐,1毫升5%盐酸羟氨,5毫升动物胶-蔗糖溶液(0.5克动物胶,15克蔗糖溶于500毫升水中),10毫升2N NaOH,15毫升0.02%达旦黄,总体为50毫升,放置30分钟后,在德国Dr. Lange Modell IV比色计,540mμ左右进行比色,结果如下:

加入NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 量	消光数	加入NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 量	消光数
0.00	0.310	0.35	0.315
0.05	0.310	0.40	0.322
0.10	0.310	0.45	0.318
0.15	0.320	0.50	0.312
0.20	0.315	1.00	0.290
0.25	0.310	1.50	不显色
0.30	0.325		

表VI 铵盐对镁之影响

从表VI可以看出,铵盐到0.5克还无影响,甚至

加入Na <sup>+</sup> 量	消光数
0.00	0.490
0.05	0.496
0.10	0.500
0.15	0.500
0.20	0.501
0.25	0.497

表VII 钠盐对镁的影响

可到 1g。所以將鉍鹽控制在這一範圍，對測定的結果是無影響。這樣就有可能在系統分析中，分液進行鉍的測定。

(b) 鈉鹽的影響：

考慮到在 SiO<sub>2</sub> 系統測定鎂熔融時帶入鈉鹽的問題。故又做了鈉鹽影響的試驗。其它條件與上同，僅加入不同量的鈉鹽。在蘇聯 ФЭК—М 比色計，綠色濾光片，5 Cm 比色皿進行比色，其結果如表Ⅷ：

從表Ⅷ看出，在最後的體積中 0.5g（分解試樣是 0.3g，吸出 5 毫升為 0.015g）鈉鹽，對結果的影響是很小的。故可用在 SiO<sub>2</sub> 系統中鎂的測定。

(c) 錳的影響：

在有鹽酸銨存在的條件下，進行了 Mn 對測定影響的試驗。條件為 0.5g 鹽酸銨，0.2g NH<sub>4</sub>Cl，5 ml 動物膠—蔗糖，10ml 2N NaOH，15ml 0.02% 達旦黃，3007MgO，總體積為 50ml，在蘇聯 ФЭК—М 比色計 30 分鐘後，進行比色，結果如下：

加入 Mn 之量	消 光 數
0.00	0.740
0.01	0.730
0.02	0.730
0.03	0.750
0.04	0.760

表 Ⅷ 錳對鎂的影響

從上表看出，Mn 對結果的影響並不小，在 0.3 mg 以上略有偏高現象。但在一般碳酸岩中其含量不可能很高。

(d) 鈣的影響：

根據文獻指出，鈣對鎂的測定有影響，因此在含有一定 MgO 的溶液中，加入不同量的 CaO，其它條件同上，在蘇聯 ФЭК—М 比色計進行比色。其結果列於下表

加入 MgO r	加入 CaO mg	消 光 數
300	0.00	0.660
300	5.30	0.740
300	7.95	0.730
300	10.60	0.760
300	13.25	0.765

表 Ⅸ 鈣對鎂的影響

由上表看出，鈣之量到一定數值時，含量之多少對結果無影響（⑥已近於 50% 的 CaO）。在繪制標準曲線時，我們可加入一定量的 CaO，即可避免鈣對鎂的影響。

(2) 沉淀色素的穩定度：

曾做了一系列的數據，試驗顏色的穩定度。其條件為：5 ml 試樣溶液，1 ml 5% 鹽酸銨，5 ml 動物膠—蔗糖溶液，15 ml 達旦黃，10 ml 2N NaOH，稀釋至 100 ml 在德國 Dr. Lange Moelell IV 比色計 540m<sup>μ</sup> 進行比色。結果如下：

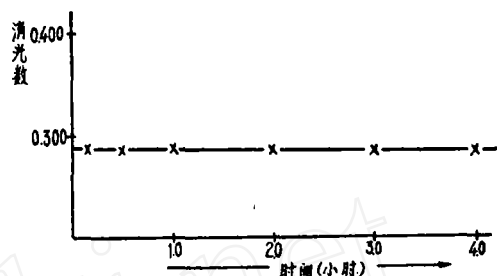


圖 2 沉淀色素與時間的關係

上圖看出，顏色是非常穩定的。同時文獻〔7〕之作者認為氧化鎂之顯色反應緩慢，須靜置 30 分鐘後再比色。但從本試驗看出在 10 分鐘之後，顯色反應即完全。故我們認為，發色後即可進行比色。

(3) 其它：

(a) 試劑加入的次序：由於試劑加入的次序不同，往往就能影響結果。在此方法中，我們認為先加 NaOH 後加達旦黃，沒有先加達旦黃後加 NaOH 好，按後者加入，反應靈敏度要高一些。假如按前者次序加入，則結果有偏低現象。（標準曲線按先加達旦黃，後加 NaOH），現舉一例如下：

加入試劑的次序	原 結 果	測 定 結 果
先加達旦黃 後加 NaOH	0.535	0.520
先加 NaOH 後加達旦黃	0.535	0.280

表 Ⅹ 加入試劑的次序對鎂的影響

由上表看出，由於加入試劑次序的不同，對結果的影響很大。

(b) 關於加入鹽酸銨的問題，為了消除 Mn 的影響，可加入鹽酸銨來消除之。但在無 Mn 存在時亦應加入鹽酸銨。因為除了能將錳還原之外，鹽酸銨還可以使顏色穩定。

根据以上之試驗：拟定了石灰石系統分析測定鈣、鎂的操作規程：

### 操作步驟

称 0.5g 在 105—110°C 烘乾之試样，置入 250 毫升燒杯中，用少許水潤湿之，滴加濃 HCl (大約 3ml) 至 CO<sub>2</sub> 停止发生，加入 (1 : 4) HCl 30ml，加热溶解，乾涸，用 3ml (1 : 4) HCl 抽出，用水稀釋至 20ml，加入 10ml 30% NH<sub>4</sub>Cl 2—3 滴 甲基紅用 1 : 1 NH<sub>4</sub>OH 中和，煮沸濾过，濾液接入 100ml 容量瓶中，用 2.5% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 洗滌。(A 液)

从 A 液中吸出 20ml，置入 250ml 三角瓶中，稀釋至 100ml，加入 20% 蔗糖 1ml，0.2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2ml，滴加 20% NaOH 調节 PH=12，加入 0.3—0.5g 紫脒酸銨，用 0.1N EDTA 規定液滴定，終点顏色由紅色变紫色。結果如下計算：

$$CaO\% = \frac{V \times N \times 0.002804}{\text{試样重}} \times 100$$

V: E.D.T.A. 消耗之 ml 数

N: E.D.T.A. 的濃度

吸 A 液 20ml 稀釋至 100ml，加入 10% Na<sub>2</sub>S 1ml，緩冲溶液 (PH=10) 20ml，0.2% 铬藍黑 8—10 滴，用 0.1N EDTA 規定液滴定。終点由酒紅色到淡藍色，結果如下計算：

$$MgO\% = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 0.002016 \times 100}{\text{試样重}}$$

V<sub>2</sub>: 铬藍黑指示剂所消耗 EDTA 的 ml 数

V<sub>1</sub>: 紫脒酸銨指示剂所消耗 EDTA 的 ml 数

N: EDTA 的濃度。

(註：此為測定 1% 以上之鎂)

吸 A 液 5ml 于 50ml 容量瓶中，加入 1ml 5% 鹽酸羟氨，5ml 动物膠—蔗糖溶液，15ml 0.02% 达且黃，10ml 2N NaOH，稀釋至刻度，輕輕搖勻，在 540m $\mu$  进行比色。

(註此測 1% 以下的鎂)

### 測定結果示例

編號	重量法	比色法	誤差	編號	重量法	比色法	誤差
1	0.86	0.89	+0.03	6	0.56	0.56	0.00
2	0.64	0.61	-0.03	7	0.44	0.45	+0.01
3	0.54	0.55	+0.01	8	0.39	0.38	-0.01
4	0.51	0.51	0.00	9	0.36	0.37	+0.01
5	0.50	0.47	-0.03	10	0.22	0.26	+0.04

表 XI 达且黃比色測定低鎂的結果

編號	CaO%			MgO%		
	KMnO <sub>4</sub> 法	E.D.T.A.法	誤差	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 法	E.D.T.A.法	誤差
1	45.36	45.39	+0.03	7.12	7.15	+0.03
2	53.98	54.00	+0.02	0.40	0.45	+0.05
3	51.58	51.64	+0.06	0.91	0.81	-0.10
4	49.84	49.82	-0.02	1.63	1.40	-0.23
5	49.50	49.30	-0.20	3.06	3.10	+0.04
6	48.83	48.59	-0.24	0.62	0.62	0.00
7	47.94	48.14	+0.20	1.18	1.24	+0.06
8	37.97	37.99	+0.02	5.48	5.39	-0.09
9	36.12	35.96	-0.16	10.87	10.88	+0.01
10	25.65	25.52	-0.13	15.04	14.97	-0.17

表 XII 測定石灰石中鈣，鎂的結果

### 結 論

1. 根据試驗，此法可測定石灰石中鈣、鎂。建議低于 2% 的鎂用达且黃比色

2. 达且黃比色測定低含量鎂 (< 1%) 誤差不超过 ±0.1%，E.D.T.A 法測定鈣，誤差不大于 ±0.5% (絕對)

3. 若單獨要鈣時，建議加入三乙醇胺以隱蔽，Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、直接用二乙胺四醋酸二鈉进行滴定。

### 參 考 資 料

1. 周南：化学世界 VI. 345—348 (1956)
2. М.М. Сочеванова: химические физ—хим методы анализа минерального сырья p.77 (1955)
3. К.В. Яцимирский: Применение Комплексонов Ваналитической химии зав.лаб.ххI 1149—1157 (1955)
4. Н.Г. Фесенко: Современные методы химического Анализа природной воды p.25 (1955)
5. Бонд. Таккер: РЖХим. 31867 (1955)
6. Allen young T. R. Smeets and B. B. Baker Anal Chem 27.356 (1955)
7. 鄭堯：化学世界 XI. 89—91 (1956)
8. Bonnie Zak, W. M. Mindman, and E. S. Bagrnob: SpectroPhotometric titration of Spinal fluid Calcium and magnesium Anal chem 28. 1661—1665, (1956)