

含锂盐湖卤水中钙镁测定方法探讨

陈卫红 魏生旻

青海盐湖蓝科锂业股份有限公司

DOI: 10.12238/ems.v4i9.5599

[摘要] 盐湖卤水在实际分析和浓缩过程中, 钙元素和镁元素的含量较高, 锂元素提取较为困难, 卤水运用质量也大打折扣。为保障卤水的实际运用效果和锂元素的有效提取, 需要对钙元素和镁元素含量进行测定, 进而为含锂盐湖卤水的运用提供相应的参考指标。本文根据现今运用较为广泛的含锂盐湖卤水中钙镁连续测定法、EDTA络合滴定法探讨。

[关键词] 锂离子; 盐湖卤水; 钙镁元素; 含量测定

中图分类号: TD926.3 **文献标识码:** A

Discussion on determination of calcium and magnesium in brine of lithium salt lake

Chen Weihong, Wei Shengmin

Qinghai Salt Lake Lanke Lithium Industry Co., Ltd

[Abstract] In the actual analysis and concentration process of salt lake brine, the content of calcium and magnesium is high, lithium is difficult to extract, and the quality of brine is also greatly reduced. In order to ensure the practical application effect of brine and the effective extraction of lithium, it is necessary to determine the content of calcium and magnesium, thus providing corresponding reference indicators for the use of lithium salt lake brine. This paper is based on the widely used continuous determination of calcium and magnesium in the brine of lithium containing salt lakes and EDTA complexometric titration.

[Key words] Lithium ion; Salt lake brine; Calcium and magnesium; Assay

引言

对于卤水样品当中钙和镁自身的含量进行分析, 使用EDTA络合滴定法进行玩啥呢, 在实际的实验研究当中了解到对于卤水当中存在的锂离子自身对于钙镁自身的测定结果具有明显的影响, 分析最终的原因主要是因为滴定的突变效果不够明显缺乏显著性导致的, 无法做到快速的判断, 导致盐湖当中对于钙镁的测定出现了大幅度的差异, 当下对于锂对于钙镁自身的干扰的消除体系进行详细的报道, 分析了解到消除的方法本身较为狭隘, 通过对于锂和钙镁一同存在的卤水进行分析研究, 探讨出有效降低锂离子对于钙和镁干扰的具体方法, 在电解法生产烧碱的过程中为保障电解槽的正常操作, 需要将卤水中的杂质进行分析和去除, 进而致使在电解法生产烧碱过程中出现氢氧化钠或者氢氧化镁消耗碱、堵塞电解槽隔膜孔隙降低隔膜的渗透性的情况得以有效减少, 促使电解液浓度适中, 电流效率的有效性得以保障, 进而提升电解过程的运行效果。由此可见, 对含锂盐湖卤水中钙和镁离子浓度进行测定极为重要。

一. 概念简介

(一) 卤水

卤水本身作为粤菜当中非常常见的调味料, 本身是一种以

多种香料制作而成的酱油, 路由本身也是粤菜和川菜当中使用最多的调味料, 所用材料有花椒、八角、陈皮、桂皮、甘草、草果、沙姜、姜、葱、生抽、老抽及冰糖等多种, 肴制数小时即可制成。卤水本身的用途是非常广泛的, 再其中无论是肉类, 鸡蛋还是豆腐, 都是使用卤水制作完成。

(二) 钙

钙本身作为一种较为常见的化学元素, 其中的化学元素为CA, 本身作为一种碱土金属, 自身具有很强的反应活性, 并且长时间暴露的时候会形成深色的氧化物, 钙的化学和物理性质和锶和钡最为相似。钙作为人体当中最丰富的金属元素, 也是电解质的重要组成, 钙离子再生物体和细胞的生化过程当中具有非常关键的通和意义。

(三) 镁

英国学家早在1808年使用钾实现氧化镁的反应制作得到金属镁, 镁作为一种银白色的碱性金属, 其中化学性质是非常活泼, 碱性金属和酸进行反应的时候会出现氢气, 本身镁具有一定的延展性, 镁再自然界当中分布是非常广泛的。

二、含锂盐湖卤水中钙镁连续测定方法

(一) 材料的准备

1. 试剂的准备

①实验中所需的标准水溶液、制剂和成品等, 当未有特别规定时, 均按GB/T601和GB/T603规范进行实验制备。三乙醇胺的水溶液为1+1; 量取三乙醇胺250ML, 加水稀释至500ML

②孔雀绿水的溶液, 1g/L, 称取0.1g孔雀绿, 将雨水进行结合稀释完成100ML的溶液。

③钙指示剂MNN: MNAC1=1: 100, 称取将: 1g钙指示剂, 再称取100g在600℃的高温炉中灼烧至恒重的氯化钠溶液, 将二者完全混合后, 研磨成细粉。

④酸性铬蓝K-萘酚绿MK: MB: MNAC1=1: 2: 50; 称取1g酸式铬蓝K、2g萘酚绿B以及50g氯化钠, 并将其进行完全混匀, 之后研磨成细粉备用。

⑤氢氧化钠水溶液含量100g/L, 称取氢氧化钠分析为纯50g, 再将二者与水进行融合, 将其制备成500ML的稀释液。

⑥盐酸溶液 (1+1) 量取250ML盐酸, 将其与水进行混合, 使其成为500ML的稀释液。

⑦氨水溶液 (10%) 量取200ML氨水, 与盐酸同理, 制备成500ML的稀释液。

⑧氨-氯化铵标准缓冲水溶液甲PH≈10, 标准名称选择54g氯化铵, 溶解于水之后, 再将其中加入350ML氨水, 将混合后的溶液稀释至1000ML。

(二) 样品分析

①吸取盐卤25ML, 先放入250ML三角杯, 再加约100ML蒸馏酒水, 接着加1+1的三乙醇胺液5ML, 并摇匀, 之后再根据实际抢矿在其中加入孔雀绿液1-2滴, 轻微摇晃后加入100g/L的氢氧化钠水溶液, 在加入时, 相关实验人员应根据水溶液中绿色的存在情况进行操作, 直至其中的绿色消失方能结束操作。当水溶剂中的绿色完全消失之后, 再混入大约0.05g固体钙指示剂, 并用0.02MOL/L的乙二胺四乙酸二钠标准滴定水溶液滴定至水溶液中, 致使溶剂中的颜色由紫红色突变为纯蓝光即为结束, 在实际计算过程可以运用以消耗ED-TA的容积推算钙离子溶液的浓度为标准。

②将上述配置的溶液滴定完钙成分之后, 首先, 将其中滴入盐酸水溶液 (1+1) 约10ML, 慢慢滴入, 在实验中实验人员同样要观察水溶液的颜色变化, 直至溶液的颜色由蓝光逐渐转化为紫红色之后, 还要再滴入1ML的试剂并进行晃动, 致使瓶内的溶液充分融合为止。其次, 用10%氨水溶剂将混合后的溶液调整至其呈现出蓝色, 并在其中加入约PH约为10的氨-氯化铵缓冲溶液10ML、约/0.05g的酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂, 再重新进行摇晃, 保障其中各个物质的混合均匀度。最后, 运用约为0.02MOL/L的乙二胺或四醋酸二钠标准滴定溶剂滴定制备的水溶液中, 将其调整至水溶液颜色再次变换, 由紫红色转为纯蓝光, 此次样品分析即为结束, 仍旧以消耗的EDTA容积计量镁离子的浓度。

③试样中钙分子的化学含量X1mg/由以下公式进行结果计算:

$$X_1 = \frac{CV_1 * 40080}{V_0}$$

镁分子的化学浓度X2mg/L由以下公式进行计算:

$$X_1 = \frac{CV_1 * 24320}{V_0}$$

在上述公式之中, C是指, 乙二胺四乙酸二钠标准滴定过程中运用的水溶液质量以及浓度(MOL/L); V1是指, 在滴定终点钙离子时耗尽EDTA国际标准滴定水溶液中所运用的质量容积(MOL/L); V2是指, 滴定镁离子溶液时耗费的EDTA标准滴定液的总容积(ML); V0主要是指抽取试样的总容积(ML); 40080表示与1ML的EDTA标准滴定水溶液中 (C=1.000MOL/L) 相等的钙质量, 在实际运用过程中以毫克代表; 24320表示与1ML的EDTA为国际标准滴定水溶液中 (C=1.000MOL/L) 相等的镁质量, 在实际运用过程中运用毫克代表。

(三) 结果与分析

1. 在指示剂选用方面

通常情况下进行含锂盐湖卤水中的钙镁离子的含量计算时, 会采用铬黑T指示剂。虽然最终结束时其中的试剂颜色会从紫红色转为蓝色, 致使试剂较敏锐, 但由于铬黑T的溶液在实际运用过程中很容易引起试剂中存在聚合物其中的具体本质发生一定的变化, 因此在实验中运用此类指示剂会导致试剂之中的环境中不具备稳定性, 要现用现配, 不仅存在影响整体实验结果的风险, 整体步骤还浪费、繁琐。经过反复实验, 方能达到理想的测定效果。因为酸式铬蓝K在PH=8-13显蓝光, 并和钙镁构成了紫红色结合物质, 对钙镁的敏感度也较铬黑T为高。萘酚绿B的使用仅起衬托最后颜料的功能。但在实验步骤中, 若只在其中添加相应的硫酸铬蓝K-萘酚绿B的混合指示剂, 则滴定钙过程中试剂在终点的敏锐程度会比较低, 易使结论偏高。

因此, 在实际实验过程中需要将水溶液的PH值限制在12-13。在PH=12-13的水溶液中, 先用钙指示剂与钙进行配合, 使其形成的红色的结合物质, 然后再用EDTA滴定, 使其中的颜色又紫红色逐渐变成了蓝色, 颜料的改变非常明显, 故结论准确性较高。

由此可知, 在含锂盐湖卤水的钙镁连续测定的实验中可以运用钙指示剂和酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂各自作为滴定钙和镁的指示剂, 切记在实际使用过程中将其质量控制在0.005g为最佳。

2. 酸度的控制

在目前较为常用的化学分析研究当中对于钙和镁离子进行检测的时候, 一般模式都是使用二步模式进行检测, 首先需要保证酸碱度设定在10的模式下实现对于钙镁离子的测定, 检测当中存在的总含量, 之后再PH再12-13的过程当中实现钙离子的测定, 对于专业的方法需要使用两次的样品进行检测, 基于钙镁共存时, 减少对钙的测量因素的最简便办法是把水溶液中的

PH增加至12-13之间,使镁的氢氧化镁析出而不与EDTA反应。通过稳定添加的氢氧化钠溶液总量使用PH试纸来调节水溶液酸度的办法,由于操作繁琐致使结论的准确性容易被影响。在含锂盐湖卤水连续测定实验中可以采取加孔雀绿的方式:用100g/L的氢氧化钠调至水溶液中青绿刚好消失即可,此时的水溶液PH值即在13以下。此方法简单易行,但调节时酸度效果较好,且孔雀绿的增加并不直接影响钙镁的检测。

上述操作之后的溶液,为提升溶解氢氧化镁的效果,达到完全溶解通常需要把水溶液的PH调在10以内。进行实验过程中,首先,应该办法把水溶液用1+1的盐酸调制至紫红色,并将此溶剂过量加入1ML,再将氢氧化镁进行充分水解。之后用氨水回调溶剂,出现蓝色后再加入PH为10的氨-氯化铵缓冲水溶液至10ML,以此完成镁的检测,在此过程中此时钙已成为比较稳定的络合物。

3. 干扰离子的掩蔽

鉴于含锂盐湖卤水试样中存在的锂离子以及可能存在铝、铁等其他不需要检测的杂质,在实际检测过程中需要将其中的杂质进行掩蔽,如此方能提升实际的测定效果。在此过程中可以运用通过添加三乙醇胺来掩蔽试样中的锂、铁和铝等杂质。为了在调整酸度值过程中,样品试剂形成大量酒石酸钙沉积,导致整体测定实验的结果存在偏差,造成实验不具有有效性,故在离子掩蔽的过程中不采取通过添加酒石酸钾钠消除干扰的办法。

三、含锂盐湖卤水中钙镁测定的EDTA络合滴定法

(一) EDTA络合滴定法的研究与发现

含锂盐湖卤水样品中钙和镁含量的分析测定,通常采用EDTA络合滴定法。根据相关实验人员实验研究中发现,盐卤中共存的锂离子对钙和镁检测结果影响比较大,而究其原因主要是由于滴定突变不明确,终点也无法确定,从而导致大盐湖卤水中钙镁的检测产生了很大误差。尽管已经有能够有效消除锂对测定中钙镁干扰的方式,但其去除方法范围相对较窄。因此,相关人员在实验过程中应对含锂盐湖卤水中的钙镁共存的卤水体系开展实验研究,在钙镁质量比较高的范围内,成功地探索出采用EDTA络合滴定中,有效消除共存锂离子对测定钙和镁干扰的方法,在测定实验中取得的结果也令人满意。

(二) EDTA络合滴定法的测定方式

针对高锂钙比共存的卤水样品,在使用三乙醇胺作为掩蔽物以减少对锂干扰的试验基础上,通过对高锂钙比 $ML1Mc_a \geq 5$ 的卤水进行水溶液PH的调控,使其被控制在水溶液PH值10-12,在此过程中发现加入正丁醇与一无水乙醇(1:10)的混合物中,能有效掩蔽共存于锂离子电池中对钙测定结果的影响。针对锂镁共生的卤水样品,从 $Li/Mg > 1$ 直至 $Li/Mg = 12$ 小时,以及通过针对大盐湖卤水体系中锂盐的浓度的了解基础上,调节正丁醇与

一无水乙醇(1:10)混合液的添加用量,能很好地控制锂对镁测定结果的影响。从含锂、镁氯化物和硫酸钠的两个共存系统着手,对锂镁影响关系进行了研究,发现干扰程度仅与被检测溶液中含的锂质量正相关,而与共存盐类型无关。

(三) EDTA络合滴定法的实际研究结果

根据相应的含锂盐湖卤水中钙镁测定试验结果可知,加入混合醇的体积和锂钙质量之比存在良好的线性关系,通过相关的线性图可以对其进行表述,见图1、图2。此种试验方法在实际测定过程中运用具有操作简便、再现性较好、准确定高等优点,并且其测定后的钙和镁分析结果相对误差均 $\leq 0.3\%$ 。

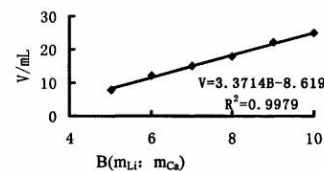


图1 锂钙比与混合醇加入量的关系

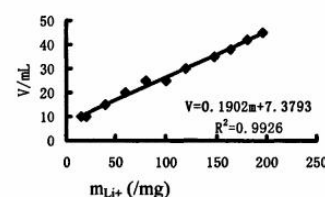


图2 含锂质量和混合醇加入量的关系

四、结束语

卤水本身作为一种非常关键的化工原材料体系,也是电解法当中进行烧碱生产的主要次啊了模式,钙镁离子自身的浓度作为一种关键的检测指标,卤水当中具有钙镁等化学的杂质,如果使杂质过多的卤水进行电解会直接导致电解槽的操作出现问题,对于卤水当中存在的钙镁离子如果无法快速的去除,在实际的电解阶段过程当中很容易和氢氧化钠出现反应,反应产生的沉淀物会堵塞孔隙,盐湖卤水在实际分析和浓缩过程中,钙元素和镁元素的含量较高,锂元素提取较为困难,卤水运用质量也大打折扣。为保障卤水的实际运用效果和锂元素的有效提取,需要对钙元素和镁元素含量进行测定,进而为含锂盐湖卤水的运用提供相应的参考指标。上述文中含锂盐湖卤水中钙镁连续测定法、EDTA络合滴定法在实验中运用的范围较广,对含锂盐湖卤水的提纯与净化皆具有较好的指导意义。

[参考文献]

- [1] 曾大乾, 李淑贞. 中国低渗透砂岩储层类型及地质特征[J]. 北京: 石油工业出版社, 1994, 15(1): 38-45.
- [2] 杨玉征, 刘显明. 鄂尔多斯盆地三叠系长6特低渗油层的测井曲线特征及其解释方法 [J]. 国外测井技术, 1999, (1)
- [3] 胡书勇, 雒继忠, 周志平, 等. 超低渗油藏超前注水开发效果分析及对策[J]. 特种油气藏, 2012, 19(2): 66-68.