

硫化活性剂氧化镁中氧化钙含量的测定

杨国彩

(贵州大众橡胶有限公司, 贵州 贵阳 550008)

摘要:研究采用 EGTA 光度法测定硫化活性剂氧化镁中氧化钙含量。试验结果表明,在 pH 值为 10 的氨水-氯化铵缓冲溶液中,以紫脲酸铵为指示剂,于 505 nm 波长处用 EGTA 光度法测定氧化镁中氧化钙含量,测定结果的相对标准偏差小于 0.16%,加标回收率大于 99%。

关键词:氧化镁;氧化钙;光度滴定;EGTA

中图分类号:TQ330.38⁺5;O657.3 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)07-0434-02

对于用作橡胶硫化活性剂的氧化镁,氧化钙是其主要杂质。氧化钙的存在直接影响氧化镁的纯度和质量。

HB/T 2573—1994 采用 EDTA 络合滴定法测定氧化镁中氧化钙含量,由于氧化镁被处理为胶状氢氧化镁沉淀,可吸附 Ca^{2+} ,使测定结果偏低,且终点颜色变化不明显,易产生误差。本工作采用 EGTA 光度滴定法测定氧化镁中氧化钙含量。

1 实验

1.1 主要仪器与试剂

722 型光栅分光光度计,上海第三分析仪器厂产品。

氨水-氯化铵缓冲溶液,pH 值为 10;EGTA 标准溶液,浓度为 $0.020\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;紫脲酸铵指示剂:紫脲酸铵与固体硫酸钾按质量比 1:200 在研钵中充分研细、混匀,贮存于磨口瓶中,临用时取 0.3 g 溶于 30 mL 水中。

1.2 试液制备

称取约 5 g(精确至 0.001 g)氧化镁试样于 250 mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 1:1(体积比)的盐酸溶液 40 mL,盖上表面皿,加热至微沸并维持 10 min,趁热边搅拌边滴加质量浓度为 $100\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液至溶液 pH 值为 7,用中速滤纸过滤并用热水洗涤至溶液中无 Cl^{-} 。将

滤液及洗涤液移入 500 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。

1.3 结果计算

先作吸光度(A)-滴定体积(V)关系曲线,根据曲线用线性外推法求滴定终点^[1]。样品中氧化钙质量分数(X)按下式计算:

$$X = \frac{0.056\ 08CV}{100m}$$

式中 C——滴定用标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V——滴定消耗标准溶液的体积, mL;

m——氧化镁试样的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 滴定剂的选择

滴定剂应能与 Ca^{2+} 生成稳定的配合物,而与 Mg^{2+} 不反应或仅生成稳定性差的配合物。EGTA 符合这一要求,其与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的配合物稳定因数 $\lg K_{\text{Ca-EGTA}}$ 和 $\lg K_{\text{Mg-EGTA}}$ 分别为 10.86 和 5.28,可在大量 Mg^{2+} 共存时测定 Ca^{2+} 。在溶液 pH 值为 10 时以紫脲酸铵为指示剂,用 EGTA 光度法滴定 Ca^{2+} ,可允许 100 倍的 Mg^{2+} 存在。

2.2 测定波长的选择

用碳酸钙和结晶氯化镁按氧化镁中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的常见比例配制模拟试液,进行光度法滴定,测定结果见表 1。 Ca^{2+} 与紫脲酸铵(M)形成的配合物为红色, Mg^{2+} 与 M 形成的配合物为黄色,M 溶液呈紫色,它们的吸收光谱如图 1 所示(用 UV-240 分光光度计扫描获得)。由于 M 用

表 1 已知试液中 Ca^{2+} 的测定结果

$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 质量比	Ca^{2+} 理论值/mg	Ca^{2+} 测定值/mg
60.8 : 1	1.250	1.246
76.1 : 1	1.250	1.252
78.6 : 1	1.250	1.254
80.3 : 1	1.250	1.247
82.3 : 1	1.250	1.252

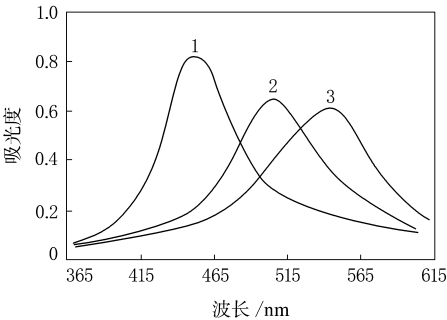
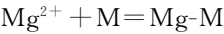
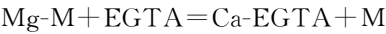


图 1 吸收光谱图

1—Mg-M; 2—Ca-M; 3—M。

量仅为 0.5 mL,除与试液中的 Ca^{2+} 生成 Ca-M 外,也有少量 Mg-M 生成,几乎无游离的 M 存在。滴定时,EGTA 置换出来的 M 又可全部与 Mg^{2+} 反应生成 Mg-M:



故可不考虑 M 对光的吸收,参照图 1,确定测定波长为 505 nm。

2.3 溶液 pH 值的确定

EGTA 为四元弱酸(以 H_4Y 表示),在溶液中可以 H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} 和 Y^{4-} 等形式存在,在某一 pH 值下,未与金属络合的各种形式的 EGTA 与 Y^{4-} 之比为酸效应系数(α_{H}),其值随介质酸度而变。 α_{H} , K' (取决于酸效应的金属配合物的表观稳定常数)和 K (金属配合物的稳定常数)间的关系为:

$$\lg K' = \lg K - \lg \alpha_{\text{H}}$$

要使终点相对误差小于 0.1%, $\lg K'$ 应大于 6^[2]。设 $\lg K'$ 为 7,可求出以 EGTA 滴定 Ca^{2+} 应在 pH 值大于 7.2 的介质中进行。当溶液 pH 值

大于 10.5 时,会出现氢氧化镁沉淀,干扰测定,故确定溶液 pH 值为 10,选择氨水-氯化铵缓冲溶液。

2.4 实际测定

氧化镁样品的测定结果见表 2。由表 2 可以看出,EGTA 光度滴定法测定的相对标准偏差较小,测定结果均大于 HG/T 2573—1994 方法测定值。

表 2 样品测定结果

项 目	EGTA 光度滴定法		HG/T 2573—1994	
样品质量/g	5.124 5	5.487 5	5.124 5	5.487 5
氧化钙质量分数				
测定值	0.012 8	0.013 2	0.009 8	0.009 0
相对标准偏差/%	0.16	0.14	0.69	0.81

注:测定值均为 5 次测定的均值。

2.5 回收率

为了进一步考察方法的准确性,进行了加标回收率试验,结果见表 3。由表 3 可以看出,EGTA 光度滴定法测定的回收率达 99% 以上。

表 3 回收率测定结果

项 目	EGTA 光度滴定法			HG/T 2573—1994		
钙测定值/ μg	744.8	845.0	946.4	2 464.8	2 685.7	2 764.4
加标量/ μg	100	200	300	500	600	800
回收率/%	99.89	99.92	100.08	97.80	102.5	98.02

3 结语

在 pH 值为 10 的氨水-氯化铵缓冲溶液中,以紫脲酸铵为指示剂,于 505 nm 波长处用 EGTA 标准溶液光度法测定氧化镁中氧化钙含量具有较高的准确性,相对标准偏差小于 0.16%,回收率大于 99%。

参考文献:

[1] 武汉大学·分析化学[M]. 北京:高等教育出版社,1982. 323.
[2] 戴树桂·仪器分析[M]. 北京:高等教育出版社,1990. 91.

收稿日期:2004-01-13

启事 第 13 届全国轮胎技术研讨会论文集尚有部分剩余,每本售价 100 元。如有需要者,请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话:(010)68156717。