

氯化物中锂离子存在时 EDTA 质量滴定锶离子含量

孙 柏¹ 李海军¹ 赵 静^{1,2} 丁秀萍¹ 宋彭生¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 锂共存时对 EDTA 络合滴定 Sr^{2+} 离子产生较强的干扰, 使分析结果偏高。根据被测液中氯化锂的大约含量, 通过加入适量混合醇, 可消除 Li^+ 离子的干扰, 质量滴定法相对误差 $< 0.3\%$ 。在锂锶质量比为 0.100 ~ 14.5 范围内, 被测样中 LiCl 质量与加入混合醇体积呈线性关系。混合醇掩蔽体积范围为 3 ~ 5 mL。根据锂离子与水分子、短链醇形成簇合物的键能, 对消除 Li^+ 离子干扰络合滴定的机理进行探讨。

关键词: 氯化锂; 氯化锶; 正丁醇; 质量滴定; 掩蔽滴定

中图分类号: O642

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)03-0029-09

前 言

在化学研究和化工生产过程中物质的化学组成分析常被人们称作“眼睛”。因研究对象或目标的不同, 对这双“眼睛”的精确度和灵敏度要求也不尽相同。用于指导化工生产工艺的精确度约为 5%, 提供基本物理化学数据研究的应 $< 0.5\%$ 。随着计算机技术的发展, 相平衡研究也进入了新的发展阶段。现如今, 多组分水盐体系的溶解度理论预测, 已成为世界相平衡研究的发展趋势。它使相平衡实验研究溶解度这一项费时、费力的工作, 进入到了提供基本物理化学数据阶段。这就要求包括相平衡实验、化学分析等整个研究过程中的实验累积误差要 $< 0.5\%$ 。相平衡研究的误差主要由相化学实验研究和固、液相组成的化学分析产生, 其中各化学组成的准确分析又为重中之重。因此, 建立准确、快速的化学组成分析方法, 对相平衡研究等具有重要意义。

锂离子与 EDTA 络合常数为 $2.79^{[1-2]}$, 锂离子共存下常量金属离子的 EDTA 络合滴定分析, 是困扰相化学研究的难点之一。锂元素是第一主族元素, 具有非常强的化学活性。在碱金属盐水中, 多数锂盐的溶解度较大。在强酸性盐类中, 锂盐具有最大的溶解度。相对其它碱金属盐类, 锂盐在弱酸性盐类中具有最小的溶解度, 它们的溶度积却不符合重量法分析对难溶盐溶度积的要求。这些因素是至今未见文献报道锂离子共存时准确分析锶含量的重要原因。

为了解决锂离子存在时 EDTA 络合滴定碱金属离子的问题, 以往曾研究了 Li-Ca、Li-Mg 共存时, EDTA 容量法络合滴定镁离子、钙离子的分析方法^[3-4]。由于容量法量器制作质量和人为操作等因素会造成不小的分析偏差, 因而质量滴定法是替代容量法的理想方法。本文将系统地介绍锂离子存在时 EDTA 络合质量滴定锶离子的方法。采用质量滴定法进行测定, 减小了人为操作和容量法量器所引入的误差, 提高了分析的精确度和准确度。

收稿日期: 2014-03-04; 修回日期: 2014-04-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(20773152)和青海省科技创新能力促进计划项目(2009-Z-725)资助

作者简介: 孙 柏(1962-), 女, 研究员, 主要从事水盐溶解平衡研究。Email: Sunb@isl.ac.cn.

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

标准 SrCl_2 溶液 1、2 分别称取 (GR, 二次重结晶) $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 13.80 g 和 13.10 g, 溶于 1 000 mL 容量瓶中, 加水至 1 000 g。分别用 EDTA 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液标定浓度, 两者相对偏差 $< 0.2\%$, 取其平均值为标准液浓度。 SrCl_2 含量分别为 $0.051\ 72$ 和 $0.048\ 86\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

LiCl 储备液 称取 (GR, 二次重结晶) $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 434.54 g, 溶于 1 000 mL 容量瓶中, 加二次蒸馏水稀释至 1 000 g, 用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液标定其浓度, 3 个平行样之间相对偏差 $< 0.2\%$, 取其平均值为储备液浓度, LiCl 含量为 $10.35\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

混合醇 将正丁醇与无水乙醇分别按照质量比为 1:4、1:6、1:8、1:10、1:12 配制系列的混合醇溶液。

$\text{NH}_4\text{Cl}-3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液 称取 20 g NH_4Cl (AR) 溶于水中, 加入 240 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR), 用水稀释至 1 000 g, 摇匀, 该溶液 $\text{pH} = 10.83$ 。

锶指示剂 邻甲酚酞、萘酚绿 B 按比例溶于水与丙酮的混合液中^[5];

水 经离子交换和二次蒸馏, $\text{pH} = 6.60$, 电导率 $< 1.2 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

其它溶液按常规配制, 所用试剂均为 AR 试剂。

1.2 实验方法

取一定量的标准 SrCl_2 溶液于锥形瓶中 (m_1 g) 加入已知量的 LiCl 溶液, 混合形成不同锂锶质量比的试样。滴加 6~8 滴指示剂, 10 mL $\text{NH}_4\text{Cl}-3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液, 加入一定量的混合醇溶液, 用 EDTA 滴定至紫色突变为黄绿色 (m_2 g)。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 ($\leq 0.3\%$), 误差计算如公式 (1),

$$Er\% = (m_2 C_0 - m_1 C_1) \times 100 / m_1 C_1 \quad (1)$$

式中 m_1 为称取的标准 SrCl_2 溶液质量 (g); m_2

为消耗 EDTA 溶液质量 (g); C_0 为 EDTA 浓度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶液); C_1 为标准 SrCl_2 溶液浓度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶液)。

上述实验方法中计量用分析天平称重, 精确至 $0.000\ 1\ \text{g}$ 。为便于计算, 实验中采用 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 溶液。

2 结果与讨论

络合滴定纯盐中锶离子时, 用 3 mL 浓氨水控制滴定液 pH 条件^[6], 滴定后 $\text{pH} \approx 10.0$ 。络合滴定锂锶混合溶液, 随着混合醇的加入, 醇的弱酸性会降低滴定液的碱度, 浓氨水已无法控制滴定液的 pH 值。为此, 在确定缓冲条件后, 方能进行混合醇比例确定和消除干扰实验。

2.1 pH 缓冲溶液选择

根据浓氨水控制滴定液的 pH 条件, 进行了氨-氯化铵缓冲溶液选择实验研究。本实验选择不同氨与氯化铵比例, 配置了系列缓冲溶液 (表 1)。随着缓冲液中氨水比例的增大, 其 pH 值也相应增加。取相同质量 LiCl、 $0.05\ \text{mol/kg}$ EDTA、 $0.05\ \text{mol/kg}$ SrCl_2 溶液及混合醇, 分别加入 10 mL 不同配比 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 缓冲溶液, 测定混合滴定后溶液的 pH 值, 其结果列于表 1。

从表 1 中可以看出, 滴定前后 pH 值降低最大值为 0.98。从滴定液的颜色可以看出, 随着 pH 值的增大, 滴定终点的颜色后延。

用锂锶质量比为 14.45 的溶液, 加 10 mL $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 质量比为 1:3 缓冲溶液、105 mL 混合醇, 滴定至终点, $\text{pH} = 10.08$ 。该缓冲溶液的 pH 条件已达到纯盐锶的滴定要求, 因此以 $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 质量比为 1:3 的缓冲溶液, 作为干扰实验的缓冲溶液。

2.2 混合醇比例选择

为确定作为掩蔽剂的混合醇比例, 选择锂锶质量比为 4.983 的锂锶混合溶液, 进行混合醇比例选择实验。在混合溶液中分别加入 1:4、1:6、1:8、1:10 和 1:12 混合醇 36 mL 和 41 mL, 按 1.2 实验方法操作, 结果见表 2、图 1。

从图1中可以看出正丁醇:乙醇质量比=1:8时,掩蔽效果最佳。大于或小于此比例皆会引起较大的滴定偏差。

2.3 Li⁺离子对络合滴定 Sr²⁺离子主要干扰因素

为了考察 Li⁺离子浓度、LiCl 质量和锂锶比对 EDTA 络合滴定 Sr²⁺离子的影响,选择锂锶质量比为 0.060 和 0.100 混合溶液,按 1.2 实验方法操作,结果列于表 3。比较表 3 的第 4 组和第 5 组数据可以看出,被测液中氯化锶质量基本一致,锂锶质量比增大使被测液中 LiCl 质量增加,对 Sr²⁺测定产生干扰增加。可见影响 Sr²⁺测定的主要因素,是被测液中锂锶质量

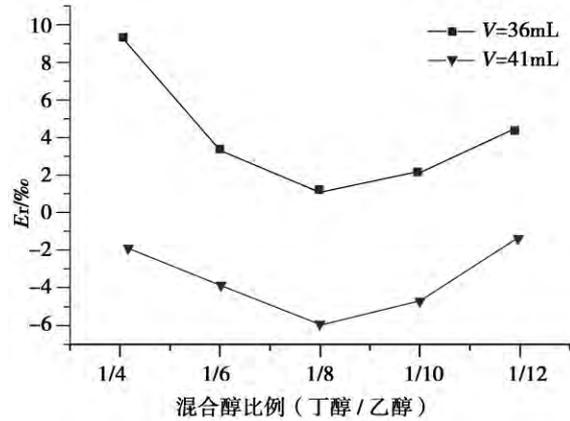


图1 不同比例混合醇对测定结果的影响

Fig.1 Effect on the result of alcohol with different mixture ratio

表1 氨-氯化铵缓冲溶液的选择

Table 1 Selection of the buffer solution for NH₃ with ammonium chloride

No.	NH ₄ Cl: NH ₃ ·H ₂ O	缓冲液 pH 值	LiCl/g	0.05 m SrCl ₂ /g	混合醇 /mL	0.05 m EDTA/g	滴定液 pH 值	pH 减低值	被测液 颜色
1	2: 2	10.38	4.029 1	10.00	95.0	10.00	9.48	0.90	黄绿
2	4: 4	10.49	4.028 9	10.00	95.0	10.00	9.57	0.92	黄绿
3	1: 2	10.46	4.020 5	10.00	95.0	10.00	9.62	0.84	黄绿
4	1: 3	10.83	4.049 0	10.00	95.0	10.00	9.85	0.98	绿蓝
5	1: 4	11.05	4.022 8	10.00	95.0	10.00	10.08	0.97	靛蓝
6	1: 3	10.83	3.867 9	10.00	105.0	10.00	10.08	0.75	绿蓝

m mol·kg⁻¹ H₂O

表2 混合醇比例选择实验结果

Table 2 Experimental results for selected mixture alcohol ratio

No.	混合醇比例	锂锶质量比	掩蔽剂/mL	SrCl ₂ [*] 理论/g	SrCl ₂ 测定/g	偏差/‰
1	1:4	4.983 4	36.00	0.077 30	0.078 04	9.62
			41.00	0.077 40	0.077 27	-1.79
			36.00	0.077 35	0.077 58	3.02
2	1:6	4.983 4	36.00	0.077 44	0.077 70	3.31
			41.00	0.077 40	0.077 13	-3.54
			41.00	0.077 28	0.076 94	-4.35
3	1:8	4.983 4	36.00	0.077 31	0.077 36	0.58
			41.00	0.077 35	0.077 48	1.60
			41.00	0.077 37	0.076 86	-6.62
4	1:10	4.983 4	41.00	0.077 44	0.077 02	-5.41
			36.00	0.077 33	0.077 53	2.58
			36.00	0.077 37	0.077 50	1.73
5	1:12	4.983 4	41.00	0.077 32	0.076 95	-4.71
			41.00	0.077 36	0.076 98	-4.83
			36.00	0.077 38	0.077 74	4.56
			41.00	0.077 38	0.077 29	-1.24

* 标准 SrCl₂ 溶液 1

比和 LiCl 质量。当锂锶质量比 = 0.100 时, Li^+ 需加入 0.1 mL 掩蔽剂来消除干扰。离子对 EDTA 络合滴定 Sr^{2+} 离子已产生干扰,

表 3 混合醇加入量对 EDTA 掩蔽络合滴定结果的影响

Table 3 Effects of mixed alcohol dosage on EDTA masking complexometric titration

No.	锂锶 质量比	掩蔽剂 /mL	LiCl/g	LiCl/m	SrCl_2 /m	SrCl_2^* 理论/g	SrCl_2 测定/g	偏差 /‰
1	0.060	0.0	0.016 50	0.019 45	0.025 81	0.081 89	0.081 98	1.19
						0.081 86	0.081 95	1.09
2	0.059	0.0	0.016 20	0.025 46	0.034 44	0.081 93	0.082 16	2.79
						0.081 95	0.082 09	1.74
3	0.060	0.0	0.016 47	0.038 84	0.051 51	0.081 70	0.081 87	2.12
						0.081 70	0.081 90	2.51
4	0.060	0.0	0.016 49	0.077 81	0.103 30	0.081 86	0.081 96	1.29
						0.082 02	0.082 19	2.14
						0.081 93	0.082 24	3.75
5	0.100	0.0	0.027 62	0.045 54	0.036 12	0.081 82	0.082 16	4.15
		0.1	0.027 62	0.045 54	0.036 12	0.081 93	0.082 04	1.36
						0.081 91	0.082 06	1.83

m, $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ solution; * 标准 SrCl_2 溶液 2

表 4 同一锂锶质量比不同浓度 LiCl 时 EDTA 掩蔽络合滴定的混醇加入量

Table 4 Mixed alcohol dosage for EDTA masking complexometric titration in the same lithium-strontium mass ratio and different concentration of LiCl

No.	锂锶 质量比	掩蔽剂 /mL	LiCl/m	LiCl/g	SrCl_2 /m	SrCl_2^* 理论/g	SrCl_2 测定/g	偏差 /‰
1	1.56	18.2	0.407 4	0.431 7	0.020 69	0.081 96	0.081 98	0.23
				0.431 9		0.082 00	0.082 07	0.86
2		16.1	0.507 5	0.432 2	0.025 76	0.082 04	0.082 18	1.72
				0.432 2		0.082 03	0.082 03	-0.02
3		14.5	0.676 0	0.423 2	0.035 03	0.082 01	0.082 14	1.63
				0.423 2		0.082 01	0.082 18	2.11
4		14.5	1.016 5	0.432 3	0.051 72	0.082 27	0.082 33	0.80
			1.015 8	0.431 9	0.051 69	0.082 19	0.082 18	-0.14
5	3.56	26.5	0.926 7	0.983 2	0.020 61	0.081 77	0.081 84	0.91
				0.983 6		0.081 81	0.081 94	1.67
6		25.0	1.159 1	0.989 5	0.025 68	0.081 98	0.081 92	-0.71
				0.989 3		0.081 96	0.082 01	0.54
7		24.5	1.546 0	0.985 4	0.034 37	0.081 92	0.081 86	-0.73
				0.985 5	0.034 48	0.081 93	0.082 13	2.40
8		24.5	2.319 2	0.985 8	0.051 54	0.081 92	0.081 94	0.27
			2.324 3	0.987 0	0.051 68	0.082 06	0.082 10	0.57

m, $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ solution; * SrCl_2 储备液 2

2.4 相同锂锶比时不同锂离子浓度的干扰

选择锂锶质量比分别为 1.56 和 3.56 的锂锶混合溶液, 进行同锂锶质量比与不同锂离子

浓度的对比实验研究。称取相同锂锶比不同浓度锂、锶混合试样, 分别加入适量 1:8 混合醇溶液, 按 1.2 实验方法操作, 实验结果见表 4、图 2。

由表4和图2可以看出,锂锶质量比不同时,锂锶质量比越大,加入的掩蔽剂体积越大。说明锂锶质量比增大, Li^+ 离子对 Sr^{2+} 离子含量测定干扰会增强。在相同锂锶质量比时,被测液中氯化锂和氯化锶的质量相同,随着加入水量的增加,使被测液中氯化锂和氯化锶的浓度减小;即被测样中锂离子浓度的减小,加入的混合醇量却在增加。这一现象在锂锶质量比较小的被测样中表现得尤为明显。

2.5 混合醇加入量的范围

在锂锶质量比相同时,加入不同量 1:8 混合醇,获得了加入掩蔽剂量的范围(见表5)。选择锂锶质量比为 0.201、0.240、1.53 和 13.3,

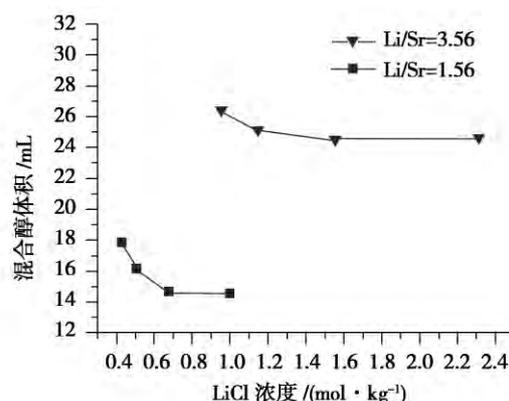


图2 同锂锶质量比时不同浓度 LiCl 对测定 Sr^{2+} 干扰
Fig.2 The interference on different concentration of LiCl for EDTA masking complexometric titration in the same lithium-strontium mass ratio

表5 同锂锶质量比时混合醇加入量范围实验结果

Table 5 Mixed alcohol volume range for EDTA masking complexometric titration

No.	锂锶质量比	掩蔽剂/mL	SrCl_2 理论/g	SrCl_2 测定/g	偏差/%
1	0.201	2.1	0.082 04*	0.082 15	1.26
			0.082 02*	0.082 11	1.06
		5.1	0.082 00*	0.081 94	-0.80
			0.081 95*	0.081 92	-0.26
2	0.240	3.0	0.077 34	0.077 56	2.90
			0.077 40	0.077 62	2.83
		7.5	0.077 31	0.077 44	1.70
			0.077 33	0.077 06	-3.39
3	1.53	14.5	0.082 01*	0.082 14	+1.6
			0.082 01*	0.082 18	+2.1
		17.5	0.081 96*	0.081 99	0.37
			0.082 01*	0.081 94	-0.85
4	13.3	103.0	0.077 28	0.077 36	1.09
			0.077 30	0.077 12	-2.41
		108.0	0.077 37	0.077 42	0.66
			0.077 32	0.077 26	-0.70

* 标准 SrCl_2 溶液 2

得到了掩蔽范围分别为 2.1 ~ 5.1 mL、3.0 ~ 7.5 mL、14.5 ~ 17.5 mL 和 103.0 ~ 108.0 mL。从表5可以看出,随着锂锶质量比的增大,混合醇加入量的区间在增大。在锂锶质量比范围 0.201 ~ 13.3 以内,混合醇的掩蔽范围为 3 ~ 5 mL。说明混合醇的掩蔽能力同锂离子与 EDTA 的络合能力相近。

2.6 混合醇消除锂干扰实验

实验中氯化锂、氯化锶混合量按照已有文献^[7]溶解度数据配制。在不同锂锶比的混合溶液中,分别加入一定量的 1:8 混合醇溶液,按 1.2 实验方法操作。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。实验结果见表 6、图 3。

表 6 混合醇消除 Li^+ 对滴定 Sr^{2+} 干扰实验结果Table 6 Result of mixed alcohol removing the interference of Li^+ on EDTA complexometric titration Sr^{2+}

No.	锂锶质量比	混合醇/mL	SrCl_2 理论/g	LiCl /g	SrCl_2 测定/g	偏差/ $\%$
1	0.100	0.1	0.081 93*	0.027 6	0.082 04	1.36
			0.081 91*	0.027 6	0.082 06	1.83
2	0.201	2.1	0.082 04*	0.055 6	0.082 15	1.26
			0.082 02*	0.055 6	0.082 11	1.06
3	0.228	5.0	0.077 33	0.059 5	0.077 14	-2.41
		2.0	0.077 34	0.059 6	0.077 29	-0.73
4	0.232	2.0	0.077 48	0.060 6	0.077 55	0.87
		5.0	0.077 48	0.060 6	0.077 55	1.02
5	0.240	3.0	0.077 34	0.062 7	0.077 56	2.90
		3.0	0.077 40	0.062 7	0.077 62	2.83
6	0.722	9.0	0.077 49	0.188 9	0.077 52	0.43
			0.077 43	0.188 7	0.077 47	0.50
7	1.56	15.0	0.077 41	0.408 0	0.077 36	-0.66
			0.077 43	0.408 0	0.077 49	0.81
8	2.22	20.0	0.077 44	0.581 1	0.077 24	-2.51
			0.077 43	0.581 7	0.077 25	-2.35
9	3.56	28.0	0.077 34	0.929 0	0.077 41	0.82
			0.077 35	0.929 2	0.077 14	-2.73
10	4.98	36.0	0.077 31	1.300 6	0.077 36	0.58
			0.077 35	1.301 3	0.077 48	1.60
11	4.96	37.5	0.077 39	1.297 1	0.077 25	-1.85
		37.0	0.077 36	1.296 6	0.077 43	0.87
12	6.28	48.0	0.077 32	1.638 3	0.077 35	0.42
		47.5	0.077 35	1.638 9	0.077 24	-1.35
13	8.32	63.0	0.077 34	2.172 7	0.077 43	1.08
			0.077 32	2.172 2	0.077 35	0.31
14	10.4	79.0	0.077 49	2.721 0	0.077 44	-0.63
			0.077 56	2.723 6	0.077 57	0.02
15	12.3	94.0	0.077 35	3.218 1	0.077 14	-2.73
16	13.3	103.0	0.077 28	3.467 4	0.077 36	1.09
			0.077 30	3.468 5	0.077 12	-2.41
17	14.5	111.0	0.077 43	3.778 6	0.077 52	1.13
			0.077 42	3.777 9	0.077 47	0.69

* SrCl_2 储备液 2

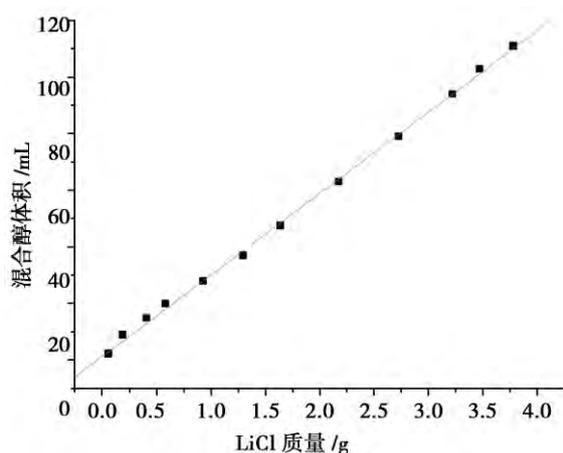


图3 样品中氯化锂的质量与混合醇体积的关系

Fig. 3 The relationship between the mix alcohol volume and the mass of LiCl in the sample

由实验结果可见,混合醇加入量与 LiCl 质量呈直线关系,因而加入混合醇消除 Li^+ 离子干扰的体积,应根据溶液中含锂质量来确定。根据加入 LiCl 质量与掩蔽干扰所用的混合醇体积,可以拟合得到方程(2),

$$V = 0.70073 + 29.08397 \times W \quad (2)$$

其中 W 为 LiCl 质量(单位 g); V 表示混合醇体积(单位 mL); 方程的相关系数 $R = 0.99881$ 。

2.7 锂离子干扰络合滴定的成因分析与消除干扰机理初探

金属离子的络合常数,是金属离子与配阴离子形成络合物能力强弱的表现。一般用络合物稳定常数差值 $\Delta \lg K > 5$, 作为判断能否利用控制酸度对金属离子进行分别滴定的条件^[8]。锂离子与 EDTA 络合常数为 2.79, 锶离子与 EDTA 络合常数是 8.80^[1-2], 络合物稳定常数差值 $\Delta \lg K = 6.01$ 。根据络合常数的差异、控制酸度,理论上锂不干扰 EDTA 络合滴定 Sr^{2+} 离子。然而,在被测样品中常会出现干扰离子浓度大于被测离子浓度。采用直接滴定时,必须符合被测离子的浓度 C_M 及其 EDTA 络合物的稳定常数 K_{MY} 满足 $\lg(C_M K_{MY}) \geq 6$ 的要求^[8]。

1) 锂离子干扰络合滴定锶离子的成因分析 当锂锶质量比为 0.100 时,其 LiCl 质量是 0.0276 g,此时被测液中 $\lg(C_{\text{Sr}} K_{\text{SrY}}) \approx 7.36$,

Li^+ 离子对 EDTA 滴定 Sr^{2+} 离子却有干扰。说明干扰离子浓度大于被测离子浓度时,被测离子除满足 $\lg(C_M K_{MY}) \geq 6$ 外,还应考虑干扰离子浓度因素。

Rodgers 和 Armentrout 于 1997 年直接测量了 $\text{Li}^+ - \text{OH}_2$ 键能,锂离子与水分子能形成的簇合物有 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$ 、 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ 、 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ 、 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ 。他们获得了 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1 \sim 6$) 簇合物的宽松和紧凑两个状态的键能^[9]。这些簇合物对应的宽松状态键能分别为 1.33、1.17、0.97、0.72、0.59、0.62 eV, 紧凑状态键能分别是 1.33、1.16、0.90、0.63、0.45、0.40 eV。

从簇合物两个状态的键能可以看出,水合数越大的簇合物其键能越低。锂离子在水溶液中浓度越小,越容易形成水合数大的簇合物。由此可以推断, $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ 簇合物与 EDTA 络合稳定常数 $\lg K$ 实际应大于 2.79。

锂锶质量比为 1.56 和 3.56 时,分别加水稀释成 4 个被测样品,每组加入混合醇的量与稀释后溶液中 LiCl 浓度减小成正比。同锂锶质量比时,所对应的混合醇加入量的差值分别为 3.7 mL 和 2.0 mL。同锂锶比时被测样中 Li^+ 离子浓度减小,对 Sr^{2+} 离子含量测定干扰增大。这个现象可以解释为,氯化锂稀溶液中锂离子水合数较大、水合能力强所致。

2) 消除锂离子干扰络合滴定锶离子的机理初探 Rodgers 和 Armentrout 还实验研究了锂离子与短链醇的绝对键能^[10], 给出键裂解能是 $\text{Li}^+(\text{EtOH}) = 1.71$ eV, $\text{Li}^+(n\text{-BuOH}) = 1.92$ eV。将锂离子与水分子的键能值同锂离子与乙醇和正丁醇的键能值进行比较,显而易见,锂离子与乙醇和正丁醇的键能高于它与水分子的键能。从键能的角度分析,在锂锶混合水溶液中,加入乙醇和正丁醇,锂与乙醇和正丁醇形成的簇合物更稳定,混合纯可以起到掩蔽作用。

在 EDTA 络合滴定锂锶共存溶液时,需要在氨-氯化铵缓冲条件下,加入乙醇-正丁醇进行掩蔽滴定,假设滴定溶液中有纯水、氨、乙醇和正丁醇 4 种物质与锂离子发生反应。

表 7 373 K 时锂离子键生成自由能

Table 7 Free Energies of Lithium Ion Binding of ROH at 373 K

基 底	$-\Delta G_{H^+} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1 a}$	$-\Delta G_{Li^+} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1 a}$	$-\Delta G_{Li^+} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1 b}$	$-\Delta G_{Li^+} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1 c}$
H ₂ O	666.9	114.2	107.1 ^{b,d}	106.7
NH ₃ ·H ₂ O	818.4	138.1	127.0 ^e	126.1
EtOH	752.3	138.5	129.0	124.0
BuOH	762.7	149.0	130.7	135.9

a 文献[11]测定值; b 文献[10]测定值; c 文献[12]计算值; d 文献[13]; e 文献[14]

表 7 中列出了 373 K 时锂离子与纯水、氨、乙醇和正丁醇的生成自由能, 其中有不同作者的实验测定值^[10-14]和理论计算值^[12]。Taft 与合作者^[11]系统地实验研究了锂离子络合物生成自由能。Siu 及合作者^[12]在前人实验研究的基础上, 理论计算了锂离子与短链醇的键能。

通过生成自由能的数值大小, 可以看出锂离子与乙醇和正丁醇形成络合物的稳定性, 大于锂离子与水形成水合离子的稳定性; 即键能越大, 化学键越牢固, 含有该键的分子越稳定。从生成自由能角度来看, 混合醇的加入可以降低锂的水合离子的浓度, 起到了掩蔽锂离子的作用, 消除了锂离子对 EDTA 络合滴定锶离子的干扰。

2.8 ICP-AES 法与 EDTA 掩蔽质量滴定法对比

在锂锶共存溶液中 EDTA 掩蔽质量滴定法可以准确获得锶离子含量, 用差减法获得锂量。用 ICP-AES 法可以同时获得锂锶含量, ICP-AES 法测定锂锶混合溶液中锂、锶含量的研究, 文献^[15]已做详细介绍。在此用锂锶质量比分别为 0.500 和 1.50 的两个样品进行了对比研究, 结果见表 8。

从表 8 中 EDTA 滴定平均值与理论值的偏差数据可以看出, EDTA 络合掩蔽滴定的实验结果更好, 可保证相对误差 $\leq 0.3\%$ 。SrCl₂ 和 LiCl 的 ICP-AES 测定值与理论值相对偏差 $\leq 0.5\%$, 两种分析方法的准确度都较高。

表 8 ICP-AES 法与 EDTA 络合滴定法测定 LiCl-SrCl₂ 结果对比Table 8 Results contrast of ICP-AES and EDTA masking complexometric titration for the determination of LiCl and SrCl₂ in the solution

编 号	SrCl ₂						LiCl				
	锂锶 质量比	理论值 /%	掩蔽法 滴定值 /%	掩蔽法 Er/%	ICP 法 测定值/%	ICP Er/%	理论值 /%	差减法 值/%	差减法 Er/%	ICP 法 测定值 /%	ICP Er/%
1			0.846 4	0.13				1.426	-0.04		
2			0.846 2	0.11				1.427	-0.03		
3	0.50	0.845 3*	0.846 2	0.11	0.841 5	-0.45	1.427	1.427	-0.03	1.432	+0.35
4			0.845 4	0.01				1.427	0.00		
5			0.844 9	-0.05				1.427	0.01		
6			0.844 8	-0.06				1.427	0.02		
7			0.845 6	0.05				4.282	0.00		
8			0.845 9	0.08				4.282	-0.01		
9	1.5	0.845 2*	0.845 6	0.05	0.849 1	0.46	4.282	4.282	0.00	4.273	-0.21
10			0.844 3	-0.11				4.282	0.01		
11			0.845 3	0.01				4.282	0.00		
12			0.849 9	-0.04				4.282	0.00		

* 标准 SrCl₂ 溶液 2

3 结 论

1) 锂离子存在时 EDTA 络合质量滴定铯离子的方法 适用于无钙、镁等能与 EDTA 络合的金属离子溶液中铯离子的准确、快速化学分析;

2) 正丁醇与乙醇比例为 1:8 混合醇时,可以消除共存 Li^+ 离子对 EDTA 滴定 Sr^{2+} 离子的干扰,分析偏差 $<0.3\%$;

2) 需加入混醇对 Li^+ 离子进行掩蔽的最小铯质量比为 0.100;

3) 铯质量比和 LiCl 质量是产生干扰的主要因素;

4) 同铯比时, LiCl 浓度与干扰程度呈反比;

5) 1:8 混合醇掩蔽体积范围约为 3 ~ 5 mL;

6) 在铯质量比为 0.100 ~ 14.5 范围内,被测液中 LiCl 质量与加入混合醇体积呈线性关系。

参考文献:

- [1] Dean J A. Lang's Handbook of chemistry [M]. Fifteenth Edition. New York: McGraw-Hill Book Company, 1999: 8.93 - 8.94.
- [2] 夏玉宇. 化学实验室手册 [M]. 第 2 版. 北京: 化工出版社 2008: 122, 564.
- [3] 王士强, 高洁, 余学, 等. 大量 Li^+ 存在对 Mg^{2+} 分析测定的影响研究 [J]. 盐湖研究, 2007, 15(1): 44 - 48.
- [4] 李丹, 李栋婵, 孙柏, 等. 大量 Li 存在的卤水体系中容量法测定 Ca^{2+} 的分析方法研究 [J]. 化学世界, 2007, (7): 398 - 401.
- [5] 时历杰, 孙柏, 丁秀萍, 等. 三元体系 $\text{KCl-SrCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 25 °C 相平衡研究 [J]. 无机化学学报, 2010, 26(2):

333 - 338.

- [6] 化学试剂国家标准汇编 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1984: 368 - 342.
- [7] Zdanovskii A B, Solov'eva E F, Lyakhovskaya E I, et al. Handbook of Experimental Data on Solubility of Multicomponent Water Salt Systems [K]. Vol. 1: Three-Component Systems, Book 12nd ed. Khimiya, Leningrad. Otd. : Leningrad, USSR. 1973: 61.
- [8] 武汉大学. 分析化学 [M]. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社 2000: 119 - 128.
- [9] Rodgers M T, Armentrout P B. Collision-induced dissociation measurements on $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1 - 6$: the first direct measurement of the Li^+-OH_2 bond energy [J]. J. Phys. Chem. A, 1997, 101: 1238 - 1249.
- [10] Rodgers M T, Armentrout P B. Absolute binding energies of Lithium ions to short chain alcohols, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$, $n = 1 - 4$, determined by threshold collision-induced dissociation [J]. J. Phys. Chem. A, 1997, 101: 2614 - 2625.
- [11] Taft R W, Anvia F, Gal J F, et al. Free energies of cation-molecule complex formation and of cation - solvent transfers (ref. 1) [J]. Pure Appl. Chem. 1990, 62(1): 17 - 23.
- [12] Siu F M, Ma N L, Tsang C W. Theoretical binding energies of lithium ions to short-chain alcohols [J]. Chem. Phys. Lett. 1998, 288(2-4): 408 - 412.
- [13] Džidić, Kebarle P. Hydration of the alkali ions in the gas phase. Enthalpies and entropies of reactions $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} = \text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ [J]. J. Phys. Chem. 1970, 74: 1466 - 1474.
- [14] Woodin R L, Beauchamp J L. Binding of lithium ($1+$) ion to Lewis bases in the gas phase. Reversals in methyl substituent effects for different reference acids [J]. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100(2): 501 - 508.
- [15] 赵静, 李海军, 孙柏, 等. ICP-AES 测定氯化物溶液中高浓度铯含量的研究 [J]. 光谱与光谱分析, 2012, 32(6): 1666 - 1670.

(下转第 67 页)

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993 年创刊并在国内外公开发行人。《盐湖研究》自公开发行人以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有 94 - 95 年、96 - 97 年、98 - 99 年、2000 年、2001 - 2002 年、2003 年、2004 - 2005 年、2006 - 2007 年、2008 - 2009 年、2010 - 2011 年、2012 - 2013 年合订本,每年册仅收取工本费 90 元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话:0971 - 6301683

- [9] 叶虹,赵伟,樊唯镭,等. 结晶 $Mg(OH)_2$ 的表面改性及其对 EVA 性能的影响[J]. 山东大学学报(理学版), 2007, 42(3): 52-54+59.
- [10] 陈旭,虞鑫海,钟毅,等. 氢氧化镁微胶囊的制备与应用[J]. 绝缘材料, 2009, 42(5): 14-16+23.
- [11] Xue D F, Yan X X, Wang L. Production of specific $Mg(OH)_2$ granules by modifying crystallization conditions[J]. Powder Technology, 2009, 191(1-2): 98-106.

Study on the EVA/MH Composite material Properties Containing Different Types of Magnesium Hydroxid

SONG Xue-xue^{1,2}, LI Li-juan¹, LIU Zhi-qi¹, JI Lian-min¹, NIE Feng¹,
SONG Fu-gen¹, ZENG Zhong-min¹, SHI Dong¹, LI Hui-fang^{1,2}

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

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

Abstract: The magnesium hydroxide (MH) flame retardants made from ammonia under various hydro-thermal conditions were studied by comparing mechanical properties of the EVA compounds containing such MH at 30 and 50% , respectively. Comparisons were made between these experimental MH and other commercial Chinese MH products and an Albemarle MH called H-5 , in such aspects as tensile property , TGA thermogram and cross - section characteristics of fractured tensile bars. The results show that , compared to other four MH , the MH obtained by 160 °C hydrothermal treatment has low surface polarity , best dispersion and best compatibility with EVA. The MH/EVA composite materials are characterized by elevated initial decomposition temperature , thus difficult to be ignited. Such materials show finite resilience , thus able to withstand elevated forces. When fracture occurs , the fractured section of tensile bars show some distinct " wire extension" , thus resulting in increased mechanical property. It is concluded that the experimental MH prepare.

Key words: Magnesium hydroxide; EVA; Mechanical properties; Composite materials

(上接第 37 页)

EDTA Complex Mass Titration for the Content of the Strontium Ion Coexisting with Lithium Ion in Chlorite

SUN Bai¹, LI Hai-jun¹, ZHAO Jing^{1,2}, DING Xiu-ping¹, SONG Peng-sheng¹

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

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

Abstract: It is well known that the presence of lithium would lead to significant errors in strontium measurements by EDTA titration methods. Depend on the content of lithium chloride in measured solution , the interference of Li^+ was eliminated and the analytical deviation of the mass titration was within 0.3% by adding different amounts of the alcohol mixture to samples. When the mass ratio of lithium with strontium was 0.100 between 14.5 , the mass of lithium chloride in the sample was presented linear relation to the volume of adding mixed alcohol. The dosage of the mixed alcohol volume was about 3 ~ 5 mL. According to the binding energies of lithium ions to water molecule and short chain alcohol in cluster , the influence mechanism was discussed for removing the influence of Li^+ on EDTA complexometric titration.

Key words: Lithium chloride; Strontium chloride; n-Butanol; Mass titration; Masking titration