

中华人民共和国国家标准

制盐工业通用试验方法
钙和镁离子的测定

GB/T 13025.6—91

General test method in salt industry—
Determination of calcium and magnesium ions

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定制盐工业中工业盐、食用盐、氯化钾、工业氯化镁试样中钙、镁离子的方法。

本标准适用于制盐工业中工业盐、食用盐(海盐、湖盐、矿盐、精制盐)、氯化钾、工业氯化镁试样中钙、镁离子含量的测定。

2 容量法

2.1 镁离子含量的测定

2.1.1 原理

样品溶液调至碱性($\text{pH} \approx 10$),用 EDTA 标准溶液滴定,测定钙离子和镁离子的总量,然后从总量中减去钙离子量即为镁离子量。

2.1.2 仪器、设备

一般实验室仪器。

2.1.3 试剂和溶液

本方法所用试剂和水未注明要求时,均使用分析纯试剂和蒸馏水(或相应纯度的水)。

2.1.3.1 氨(GB 631)-氯化铵(GB 658)缓冲溶液($\text{pH} \approx 10$)。

称取 20 g 氯化铵,以无二氧化碳水溶解,加入 100 mL 25%氨水,用水稀释至 1 L。

2.1.3.2 铬黑 T(HGB 3086):0.2%溶液。

称取 0.2 g 铬黑 T 和 2 g 盐酸羟胺(HG 3—967),溶于无水乙醇中,用无水乙醇稀释至 100 mL,贮于棕色瓶内。

2.1.3.3 三乙醇胺:10%溶液。

2.1.3.4 氧化锌(GB 1260):标准溶液。

称取 0.813 9 g 于 $800 \pm 2^\circ\text{C}$ 灼烧恒重的氧化锌,置于 150 mL 烧杯中,用少量水润湿,滴加盐酸(1:2)至全部溶解,移入 500 mL 容量瓶,加水稀释至刻度,摇匀。

2.1.3.5 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)(GB 1401):0.02 mol/L 标准溶液。

配制:称取 40 g 二水合乙二胺四乙酸二钠,溶于不含二氧化碳水中,稀释至 5 L,混匀,贮于棕色瓶中备用。

标定:吸取 20.00 mL 氧化锌标准溶液,置于 150 mL 烧杯中,加入 5 mL 氨性缓冲溶液,4 滴铬黑 T 指示剂,然后用 0.02 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为亮蓝色为止。

计算:EDTA 标准溶液对镁离子的滴定度按式(1)计算。

国家技术监督局 1991-07-03 批准

1992-04-01 实施

GB/T 13025.6—91

$$T_{\text{EDTA/Mg}^{2+}} = \frac{W \times 20/500}{V} \times 0.2987 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中： $T_{\text{EDTA/Mg}^{2+}}$ —— EDTA 标准溶液对镁离子的滴定度，g/mL；
 V —— EDTA 标准溶液的用量，mL；
 W —— 称取氧化锌的质量，g；
 0.2987 —— 氧化锌换算为镁离子的系数。

2.1.4 试验程序

吸取一定量样品溶液〔见附录 A(补充件)〕，置于 150 mL 烧杯中，试验程序同 2.1.3.5 标定，EDTA 标准溶液用量为测定钙离子及镁离子的总用量。

2.1.5 结果的表示和计算

镁离子含量按式(2)计算。

$$\text{镁离子}(\%) = \frac{(V_2 - V_1) \times T_{\text{EDTA/Mg}^{2+}}}{W} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中： V_1 —— 滴定钙离子 EDTA 标准溶液用量，mL；
 V_2 —— 滴定钙、镁离子 EDTA 标准溶液总用量，mL；
 $T_{\text{EDTA/Mg}^{2+}}$ —— EDTA 标准溶液对镁离子的滴定度，g/mL；
 W —— 所取样品质量，g。

2.1.6 允许差

允许差见表 1。

表 1

镁离子，%	允许差，%
<0.10	0.01
0.10~1.00	0.02
1.01~6.00	0.05
6.01~12.00	0.10

2.1.7 分析次数和报告值

同一实验室取双样进行平行测定，其测定值之差超过允许差时应重测，平行测定值之差如不超过允许差取测定值的平均值作为报告值。

2.2 钙离子含量的测定

2.2.1 原理

样品溶液调至碱性(pH≈12)，用 EDTA 标准溶液滴定测定钙离子。

2.2.2 仪器、设备

一般实验室仪器。

2.2.3 试剂和溶液

本方法所用试剂和水未注明要求时，均使用分析纯试剂和蒸馏水(或相应纯度的水)。

2.2.3.1 钙指示剂〔2-羟基-1-(2-羟基-4-磺酸-1-萘偶氮基)-3-萘甲酸〕：0.2%。

称取 0.2 g 钙指示剂及 10 g 已于 110℃ 烘干的氯化钠，研磨混匀，贮于棕色瓶中，放入干燥器内备用。

2.2.3.2 氢氧化钠(GB 629)：2 mol/L 溶液。

将事先配制的氢氧化钠溶液(1：1)放置澄清后，取上层清液 104 mL，用不含二氧化碳的蒸馏水稀释至 1 L。

2.2.3.3 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)：0.02 mol/L 标准溶液。

配制:同 2.1.3.5。

标定:同 2.1.3.5。

计算:EDTA 标准溶液对钙离子的滴定度按式(3)计算。

$$T_{\text{EDTA}/\text{Ca}^{2+}} = T_{\text{EDTA}/\text{Mg}^{2+}} \times 1.649 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: $T_{\text{EDTA}/\text{Ca}^{2+}}$ —— EDTA 标准溶液对钙离子的滴定度, g/mL;
 $T_{\text{EDTA}/\text{Mg}^{2+}}$ —— EDTA 标准溶液对镁离子的滴定度, g/mL;
 1.649——镁离子换算为钙离子的系数。

2.2.4 试验程序

吸取一定量样品溶液〔见附录 A(补充件)〕于 150 mL 烧杯中,加水至 25 mL,加入 2 mL 2 mol/L 氢氧化钠溶液和约 10 mg 钙指示剂,然后用 0.02 mol/L EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色为止。

2.2.5 结果的表示和计算

钙离子含量按式(4)计算。

$$\text{钙离子}(\%) = \frac{V_1 \times T_{\text{EDTA}/\text{Ca}^{2+}}}{W} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: V_1 —— 滴定钙离子 EDTA 标准溶液用量, mL;
 $T_{\text{EDTA}/\text{Ca}^{2+}}$ —— EDTA 标准溶液对钙离子的滴定度, g/mL;
 W —— 所取样品质量, g。

2.2.6 允许差

允许差见表 2。

表 2

钙离子, %	允许差, %
<0.10	0.01
0.10~1.00	0.02

2.2.7 分析次数和报告值

同一实验室取双样进行平行测定,其测定值之差超过允许差时应重测,平行测定值之差如不超过允许差取测定值的平均值作为报告值。

3 光度法(适用于微量钙、镁离子的测定)

3.1 原理

样品溶液中微量钙、镁离子与偶氮氯膦 I(CPA)在硼砂缓冲溶液中生成紫红色络合物,用分光光度法测定钙离子和镁离子含量。剩余溶液中以乙二醇双(2-氨基乙基)醚四乙酸铅(EGTA-Pb)分解钙之络合物,测定镁离子含量,其差为钙离子含量。

3.2 仪器、设备

- 3.2.1 一般实验室仪器。
- 3.2.2 分光光度计。

3.3 试剂和溶液

本方法所用试剂和水未注明要求时,均使用分析纯试剂和蒸馏水(或相应纯度的水)。

- 3.3.1 偶氮氯膦 I:0.025%溶液。
- 3.3.2 硼砂(GB 632)-氢氧化钠缓冲溶液(pH≈10.5)。
 称取 10.5 g 硼砂,2 g 氢氧化钠,加水溶解并稀释至 500 mL。
- 3.3.3 三乙醇胺:(1:3)溶液。

3.3.4 邻菲罗啉(GB 1293):0.2%溶液。

称取0.2 g 邻菲罗啉,溶于100 mL 乙醇(1:4)中。

3.3.5 乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸(EGTA)-铅溶液。

称取1.90 g 乙二醇双(2-氨基乙基醚)四乙酸,加40 mL 水,加热,滴加2 mol/L 氢氧化钠至溶解,加入1.82 g 硝酸铅搅拌溶解后调至中性,稀释至50 mL,贮于滴瓶备用。

3.3.6 氯化钠(GB 1266):1%溶液。

3.3.7 氯化钾(GB 646):1%溶液。

3.3.8 镁标准溶液

将金属镁条经稀盐酸处理,水洗,拭干后置于干燥器中干燥。称取0.050 0 g 于150 mL 烧杯中,用少量盐酸(1:1)溶解,移入500 mL 容量瓶,加水稀释至刻度,得每毫升含100 μg 镁标准溶液。

3.3.9 钙(碳酸钙 HG 3—1066):标准溶液。

称取0.124 9 g 碳酸钙,置于150 mL 烧杯中,以少量水润湿,盖上表面皿,滴加少量盐酸(1:1)溶解,移入500 mL 容量瓶。加水稀释至刻度,得每毫升含100 μg 钙标准溶液。

3.3.10 钙-镁混合标准溶液(适用于测定氯化钠)。

吸取25.00 mL 钙标准溶液(3.3.9)、10.00 mL 镁标准溶液(3.3.8)于同一500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,得每毫升含5 μg 钙及2 μg 镁标准溶液。

3.3.11 钙-镁混合标准溶液(适用于测定氯化钾)。

吸取10.00 mL 钙标准溶液(3.3.9)、25.00 mL 镁标准溶液(3.3.8)于同一500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,得每毫升含2 μg 钙及5 μg 镁标准溶液。

3.4 试验程序

3.4.1 标准曲线

吸取0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 钙-镁混合标准溶液(3.3.10),分别置于50 mL 比色管中,加2 mL 1%氯化钠溶液〔当测定氯化钾时,取(3.3.11)钙-镁混合标准溶液,加2 mL 1%氯化钾溶液〕,加水至25 mL,加1 mL 三乙醇胺、1 mL 邻菲罗啉溶液、5 mL 硼砂缓冲溶液、10 mL 0.025%偶氮氯膦 I 溶液,每种试剂加入后均摇匀,加水稀释至刻度,摇匀后用2 cm 比色池、在波长574 nm 处试剂空白作对照测定吸光度(A_1),剩余溶液中加入1滴 EGTA-Pb 溶液充分摇匀后仍用2 cm 比色池在574 nm 处试剂空白作对照测定吸光度(A_2)。分别以 $A_1 - A_2$ 和 A_2 与对应的钙和镁离子量绘制标准曲线。

3.4.2 样品测定

吸取一定量样品溶液〔见附录 A(补充件)〕于50 mL 比色管中,加水至25 mL,以下操作同3.4.1,由测得吸光度从标准曲线上查出相应钙和镁量。

3.5 结果的表示和计算

钙和镁离子含量按式(5)、式(6)计算。

$$\text{钙离子含量}(\%) = \frac{G_1}{W} \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{镁离子含量}(\%) = \frac{G_2}{W} \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: G_1 ——相应钙离子量,μg;

G_2 ——相应镁离子量,μg;

W ——所取样品质量,g。

3.6 允许差

允许差见表3。

GB/T 13025.6—91

表 3

离子量,%	允许差,%
钙离子 0.03	0.003
镁离子 0.03	0.003

3.7 分析次数和报告值

同一实验室取双样进行平行测定,其测定值之差超过允许差时应重测,平行测定值之差不超过允许差取测定值的平均值作为报告值。

附录 A
 样品溶液的配制和用量
 (补充件)

本附录提供了容量法测定钙离子、镁离子和分光光度法测定微量钙、镁离子时样品溶液的配制及所取的量。

表 A1

样品名称	待测离子	样品配制	吸取体积 mL	相当吸取样品量 g
精制盐、氯化钾	Ca ²⁺ Mg ²⁺	称取25.000 g样品,溶解,转移至 500 mL容量瓶中,稀释至刻度	50.00	2.50
	微量 Ca ²⁺ Mg ²⁺	① 称取 25.000 g 样品,溶解,转移至 500 mL容量瓶中,稀释至刻度 ② 做氯化钾样品时,吸取以上溶液 20.00 mL,转移至 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度(精制盐同食用盐、工业盐)	10.00	0.02
食用盐、工业盐	Ca ²⁺ Mg ²⁺	称取25.000 g样品,溶解,转移至 500 mL容量瓶中,稀释至刻度	25.00	1.25
	微量 Ca ²⁺ Mg ²⁺	① 称取 25.000 g 样品,溶解,转移至 500 mL容量瓶中,稀释至刻度 ② 吸取以上溶液 25.00 mL,转移至 250 mL容量瓶中,稀释至刻度	5.00	0.025
氯化镁	Ca ²⁺ Mg ²⁺	① 称取 25.000 g 样品,溶解,转移至 500 mL容量瓶中,稀释至刻度 ② 吸取以上溶液 20.00 mL,转移至 250 mL容量瓶中,稀释至刻度	20.00	0.08

附加说明:
 本标准由中华人民共和国轻工业部提出。
 本标准由轻工业部制盐工业科学研究所归口。
 本标准由轻工业部制盐工业科学研究所负责起草。
 本标准主要起草人罗尚勉、侯翠云、刘梅蓉。