

# مطالعه و بررسی روشهای کمپلکسومتری مخلوط $Ca^{++} + Mg^{++}$ در دولومیت و کلسیت و تجدید نظر در روشهای انجام شده

آزمایشگاه شیمی آنالیک دانشکده فنی

بوسیله

حسین زادسرد      نورالدین حبیبی      اصغر بدیع زادگان  
استاد دانشکده فنی      استادیار دانشکده فنی      دستیار دانشکده فنی

یافتن روشهای ساده برای اندازه گیری  $Ca^{++}$  و  $Mg^{++}$  در سنگهای معدنی آهکی همیشه مورد نظر بوده و تا کنون تعداد زیادی مقاله درباره کارهای انجام شده منتشر شده است. و برحسب آنکه عمل اندازه گیری در حضور ناخالصیهای معدنی از قبیل آهن و آلومینیم و فسفر و  $SiO_2$  و غیره انجام گیرد و یا آنکه قبلاً ناخالصیهای مربوطه را جدا کرده باشند عمل بدو طریق انجام میگردد.

Soewin و B. Fleet و T. S. West (۱) کلسیم و منیزیم را بوسیله پولاوگراف در حضور EDTA و ethylenglycol-bis-( $\beta$  aminoethylether) NNN'N' Tetra-acetic acid اندازه گیری نموده است مقدار  $Ca^{++} + Mg^{++}$  بین ۰.۸ تا ۰.۱ میلی مول (mM) در نظر گرفته شده است.

Tsuyoshi Nomura و Grenkichi Nakagama (۲) اندازه گیری را بروش پتانسیومتری با الکتروود نقره بعنوان شاهد بررسی کرده غلظت کلسیم در حدود mM (میلی مول) و محلول  $M = 0.001$  - با الکتروود نقره بعنوان شاهد بررسی کرده غلظت کلسیم در حدود mM (میلی مول) و محلول  $M = 0.001$  - bis (۲-aminoethoxyethane NNN'N' tetra-acetic acid) ۱ و ۲ در حضور محلول مقاوم برات در  $pH = 10$  که دارای  $M = 0.01$   $Mg^{++}$  میباشد انجام داده و به محلول mM ۰.۱ (میلی مول)  $Ag^+$  بعنوان معرف پتانسیومتری افزوده است.

D. E. Jordan و D. E. Monn (۳) منیزیم را در حضور کلسیم بوسیله (-diamino-)-CDTA (۱-۲) Cyclohexane NNN'N' tetra-acetic acid) تیتراسیون نموده و نقطه ختم تیتراسیون بروش اسپکترو فوتومتری در ۶۵۰ و  $600 \mu m$  در محلول تامپون برات و تا مپون  $NH_3 - NH_4Cl$  انجام داده و عمل اندازه گیری بوسیله تیتریتر اتوماتیک انجام گرفته است غلظت فلزات مورد نظر در حدود ۰.۵ میلی مول بوده است M. Joaquina Silvério و M. de Lourdes Freire (۴) روشهای اندازه گیری کلسیم و منیزیم را در

حضور ناخالصیهای معدنی و ایونهای مزاحم بررسی کرده و کلسیم را در حضور معرف موروکسید و منیزیم را با اریو کرم سیاهت با EDTA پس از استخراج  $Mn^{++}$  و  $Fe^{3+}$  توسط کمپلکسها نیکه این اجسام بادی اتیل دی تیو کربامات میدهند که در  $CHCl_3$  (کلروفرم) محلول میباشد اندازه گیری کرده است. روشهای ذکر شده در فوق اولاً برای مقادیر کم مورد استفاده بوده و انجام آن مستلزم آزمایشگاه های مجهز میباشد.

Ramesh Chandra NIGAM و Dharam PRAKASH (۵) پس از انحلال سنگ معدن مخلوط کلسیم و منیزیم را در  $pH=10$  با معرف اریو کرم سیاهت و کلسیم را با معرف Patton et Reedr با محلول  $0.10M$  ورسنات سدیم اندازه گیری کرده است.

Arthur I. Vogel (۶) برای اندازه گیری منیزیم و کلسیم در حضور و غیاب عناصر مزاحم دستور کارهایی داده که رویهمرفته نتایج خوب میدهند ولی چون تعداد معرفهائیکه اضافه مینماید زیاد و میتوان از بعضی از آنها در عمل اندازه گیری صرفنظر نمود لذا روشی که ذیلاً بیان میشود و آزمایشهای متعددی که بر روی محلولهای معلوم و دولومیتتهای استاندارد تجزیه شده انجام گرفته است و نتایج حاصله کاملاً رضایت بخش میباشد و برحسب آنکه اندازه گیری  $R_2O_3$  نیز مورد نظر باشد یا نباشد دو روش زیر انجام گرفته است. معرفهای لازم:

اسید کلریدریک غلیظ (p-a)

آمونیاک رقیق شده ۱:۱

ورسنات سدیم  $0.1M$  - برای تهیه مقدار  $3.7 \times 2.2$  گرم ملح دی سدیک اتیلن دی اسین تتراستیک اسید را (EDTA) در کمی آب حل کرده و تا یک لیتر رقیق مینمایند.

معرف مقاوم با  $pH=10$   $v$  گرم کلروآمونیم (p-a) را در کمی آب حل کرده و بر روی آن  $0.5$  میلی لیتر آمونیاک غلیظ ( $d=0.90-0.88$ ) افزوده و تا حجم  $100$  میلی لیتر با آب مقطر رقیق مینمایند.

محلول  $2N$  KOH مقدار  $11.25$  گرم (p-a) KOH را در کمی آب مقطر تازه جوشیده و سرد شده حل کرده و تا حجم  $100$  میلی لیتر با آب مقطر رقیق مینمایند.

اریو کرم سیاه T:  $0.4$  گرم معرف را در  $100$  میلی لیتر الکل متیلیک حل مینمایند.

کالکون -  $0.2$  گرم معرف را در  $50$  ml الکل متیلیک حل مینمایند.

### روش کار:

مقداری از گرد نرم شده (الک  $200$  مش) سنگ معدنی را در اتورو  $100$  cc خشک نموده و پس از خنک شدن یک گرم آنرا توزین کرده و با دقت و ملایمت در اسید کلرئیدریک  $1/1$  حل کرده و محلول حاصل را روی بن ماری (حمام آب) حرارت میدهند تا اینکه سنگ معدنی حل شده و در ضمن  $SiO_2$  آن ته نشین گردد محلول را تا خشک تبخیر کرده و مجدداً  $100$  میلی لیتر اسید کلرئیدریک غلیظ افزوده و تا خشک تبخیر مینمایند. باقیمانده خشک را در کمی آب مقطر و اسید کلرئیدریک حل مینمایند. سیلیسی بصورت  $SiO_2$  ته نشین

میگردد آنرا با کاغذ صافی نمره ۴۰ و اتمن یا کاغذهای بدون خاکستر مشابه آن صاف کرده و خوب با آب مقطر میشویند تا اینکه کلیه کلسیم و منیزیم آن از کاغذ صافی خارج گردد و سیلیس را پس از تکلیس توزین مینمایند. برحسب آنکه اکسیدهای آهن و آلومینیم و تیتان اندازه گرفته شود و یا اینکه مقدار آن مورد لزوم نباشد عمل به یکی از دو طریق ذیل انجام میگیرد.

۱- مقدار  $Al_2O_3$  و  $Fe_2O_3$  مورد نظر نیست: در اینصورت محلول حاصل از رسوب گیری  $SiO_2$  را با آب شستشو در بالن ژوژه ۲۰۰ میلی لیتری جمع آوری کرده و پس از رسانیدن حجم به ۲۰۰ میلی لیتر با آب مقطر مقدار کلسیم و منیزیم آنرا برطبق دستور زیر اندازه میگیرند:

### الف - اندازه گیری کلسیم:

۲۰۰ میلی لیتر از محلول را بوسیله پیپت برداشته و در ارلن مایر ۲۰۰ میلی لیتری منیزیم برای رفع مزاحمت آهن و آلومینیم و فلزات دیگر ابتدا چند قطره تییدروکسیل آمین کلرئیدرات اضافه مینمایند تا رنگ زرد محلول زایل شود و سپس ۲ میلی لیتر محلول سیانور پتاسیم ۲٪ اضافه مینمایند و محلول را تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر رقیق کرده ۴ - ۳ قطره معرف کالکون اضافه مینمایند و پس از آن قطره قطره پتاس  $N_2$  میافزایند تا رنگ محلول صورتی گردد سپس ۵ میلی لیتر پتاس اضافی ریخته ( $pH=12.0$ ) و با محلول ورسنات  $M 0.01$  تیمتراسیون مینمایند تا رنگ صورتی محلول به آبی خالص تبدیل گردد.

$$1ml \cdot 0.01M E. D. T. A. = 0.4MgCa^{++}$$

### تبصره:

- ۱ - مقدار زیادی تییدروکسیل آمین باعث احیای معرف شده و نقطه ختم نیتراسیون را دچار اشکال مینماید و اصولاً میتوان از مصرف آن خودداری کرد.
- ۲- بجای معرف کالکون میتوان از معرف موروکسید استفاده کرد ولی تغییرات رنگ موروکسید در نقطه ختم تدریجی صورت گرفته و استفاده از کالکون بر موروکسید مزیت بیشتری دارد.

### ب - اندازه گیری منیزیم:

برای این منظور در یک نمونه مجموع  $Ca^{++} + Mg^{++}$  را برطبق روش زیر اندازه گیری کرده و از روی حجم مصرف شده ورسنات برای کلسیم و حجم ورسنات مصرف شده برای  $Ca^{++} + Mg^{++}$  مقدار منیزیم را حساب مینمایند در صورتیکه  $a^{ml}$  ورسنات برای  $Ca^{++} + Mg^{++}$  و  $b^{ml}$  برای  $Ca^{++}$  مصرف شده باشد مقدار منیزیم در محلول آزمایش چنین است:

$$(a - b) \times 0.2422 = mgMg^{++}$$

### روش کار:

۲۰۰ میلی لیتر محلول را بکمک پیپت برداشته و در ارلن مایر ۲۰۰ میلی لیتر ریخته و با محلول پتاس

آنرا خنثی کرده و بان ۲-۱ میلی لیتر محلول نئیدروکسیل امین کلرئیدرات ۱٪ اضافه مینمایند، تا محلول بیرنگ شود و سپس برای کمپلکس کردن عناصر مزاحم ۲ میلی لیتر KCN ۲٪ اضافه کرده و خوب محلول را تکان میدهند تا کلیه آهن به فرسینانور تبدیل کرده و عناصر دیگر نیز بصورت کمپلکس درآیند. اینک ۸-۶ قطره معرف اریو کرم سیاه T و ۱۰ میلی لیتر محلول مقاوم  $\text{pH} = 10$  افزوده و محلول را تا حجم ۱۰۰-۱۰۰ میلی لیتر با آب مقطر رقیق کرده و با محلول ورسنات ۱M ر. تیتراسیون مینمایند تا اینکه رنگ محلول از قرمز شرابی به آبی خالص تبدیل گردد.

۲- مقدار  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  مورد لزوم است: در این صورت محلول بدست آمده را در یک بشر. ۴ میلی لیتر ریخته و ابتداء تا نزدیک جوش گرم کرده و بان قطره قطره آمونیاک ۱/۱ میافزایند تا محلول قلیائی شده و بوی آمونیاک از آن استشمام گردد. محلول را کناری میگذرانند تا رسوبهای حاصله ته نشین گردد سپس رسوب را روی کاغذ صافی واتمن نمره ۴ صاف کرده و با آب داغ شسته محلول حاصل و آب شستشو را جمع آوری کرده روی بن ماری حرارت میدهند تا حجم آن نصف گردد. مقدار  $\text{R}_2\text{O}_3$  را پس از تکلیس کاغذ صافی تعیین مینمایند.

محلول حاصل از تبخیر را در بالن ژوژه ۲۰ به حجم رسانیده و آزمایش را بر روی ۲۰ میلی لیتر آن انجام میدهند.

در این روش چون آهن و آلومینیم وجود ندارد اضافه کردن نئیدروکسیل امین و سیانور پتاسیم لزومی ندارد و عمل را بدون حضور این دو جسم مطابق آنچه بیان شد انجام میدهند نتایج حاصله کاملاً رضایت بخش میباشد. عمل انحلال کربنات کلسیم ممکن است بر طبق پیشنهاد (Nigam) (۵) بروش زیر انجام گیرد.

۲. الی ۳. گرم پودر نرم معدنی را با ۶ گرم کلرور آمونیم خوب مخلوط کرده و آنرا در بوتله پلانین آورده و روی آن را با یک گرم کلرور آمونیم پوشانیده در بوتله را گذارده و بوتله را داخل سوراخی که در آمیانت تعبیه شده قرار داده و بوسیله شعله ضعیف چراغ حرارت میدهند. عمل حرارت دادن باید طوری انجام شود که کلرور آمونیم متصاعد نگردد در غیر این صورت باید شعله را کم کرد عمل موقعی خاتمه یافته است که دیگر گاز آمونیاک متصاعد نگردد و مانده را پس از خنک شدن در آب گرم خیس کرده و مدت ۱ دقیقه روی بن ماری حرارت داد و در صورتیکه لازم باشد آب اضافه مینمایند. سپس مجموعه را در بشر آورده و تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر رقیق کرده و تا جوش حرارت داده و این عمل را مدت ۵ دقیقه ادامه داده و سپس نامحلول را روی کاغذ صافی نمره ۴ واتمن صاف کرده و با آب شسته و در محلول صاف شده اندازه گیری  $\text{Ca}^{++}$  و  $\text{Mg}^{++}$  را بر طبق آنچه قبلاً بیان شد انجام میدهند.

نتایج حاصله از این روش با روش انحلال قبلی قابل مقایسه بوده و جدول زیر نتایج اندازه گیری را در مقایسه دو روش مشخص میسازد:

نمبره آزمایش	مقدار اندازه گیری با $\text{NH}_4\text{Cl}$		مقدار معمولی		جنس نمونه
	$\text{Ca}^{++}$	$\text{Mg}^{++}$	$\text{Ca}^{++}$	$\text{Mg}^{++}$	
۱	۴۸۷۵	۰٫۴۰	۴۹۳۷	۰٫۴۷	سنگ آهک
۲	۳۹۷۲	۲٫۰۰	۴۰۳۳	۲٫۲۳	»
۳	۴۱۸۴	۳٫۵۰	۴۲۶۳	۳٫۶۶	»
۴	۲۷۵۳	۱٫۹۶۲	۲۷۸۴	۲٫۰۲۴	دولومیت
۵	۲۹۳۲	۲٫۱۰۱	۲۹۱۵	۲٫۱۱۴	»
۶	۳۰۰۰	۲٫۰۱۲	۳۰۲۰	۲٫۰۵۱	»
۷	۱٫۰۰	۴۳۵۱	۰٫۹۲	۴۳۷۲	مینریت
۸	۱٫۴۰	۴۳۲۳	۱٫۲۰	۴۳۷۴	»

- ۱- Analyst, April 1969 Vol 94 p. 269
- 2- Analytical Abstracts Vol 16 No. 1152 (1969)
- 3- Analytica Chimica Acta 1967 39 (3) p. 401
- 4- Analytical Abstracts Vol 17 No 748 (1969)
- 5- Chimie Analytique Vol 51 No 10 p. 480 (1969)
- 6- A. text book of quantitative inorganic Analysis 3d edition Longmans p-439-659