

EDTA络合滴定法快速测定硫酸锆中氧化锆含量

潘荣楷, 祝桂连, 徐旭耀, 陈 静

(湛江师范学院化学科学与技术学院, 广东 湛江 524048)

摘 要 研究了在 HCl 介质中快速测定硫酸锆中氧化锆含量的 EDTA 络合滴定法及其滴定条件, 采用重量法与容量法相结合, 先以重量法测出硫酸锆中氧化锆含量, 再以已知含量的硫酸锆标定 EDTA 标准溶液的滴定度, 然后再测定相同原料生产的硫酸锆。该方法较重量法简便、快速, 准确度较为满意。

关键词 EDTA 络合滴定法; 快速测定; 氧化锆含量

Rapid Determination of Zirconium Oxide Content in Zirconium Sulfate with EDTA Compleximetry

PAN Rong-kai, ZHU Gui-lian, XU Xu-yao, CHEN Jing

(Chemistry Science and Technology School, Zhanjiang Normal University, Guangdong Zhanjiang 524048, China)

Abstract: The rapid determination of zirconium oxide in zirconium sulfate in HCl medium with EDTA compleximetric and its titration conditions were studied. A method was introduced which combined the gravimetric analysis and volumetric analysis together to determine the zirconium oxide content of zirconium sulfate by gravimetric analysis at first, and used zirconium sulfate (whose zirconium oxide content was known) as the calibration agent to calibrate titer value of standard EDTA solution, then used the EDTA to determine the zirconium oxide content of zirconium sulfate produced with the same raw material. This analysis was simple, rapid than gravimetric analysis and its accurate was satisfactory.

Key words: EDTA compleximetry; rapid determination; zirconium oxide content

锆化合物中氧化锆含量的测定, 通常的方法是采用苦杏仁酸重量法^[1]和 EDTA 络合滴定法^[2]两种。重量法测定的准确度较高, 但过程繁琐, 耗时、耗能, 所用试剂有毒、有气味, 分析成本较高, 不能满足工业生产中快速分析的要求。EDTA 络合滴定法, 由于采用 EDTA 的标定物的不同, 分析结果差别较大; 同时由于锆存在严重水解和聚合作用, 如果滴定条件控制不当, 将使得 EDTA 消耗量降低以及产生多次返色现象, 从而使测定结果不准确^[3]。

文章对硫酸锆 $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 中氧化锆的含量分析和滴定条件进行了研究, 采用重量法与容量法相结合, 先用重量法测出硫酸锆中氧化锆含量, 再以此标定 EDTA 标准溶液的滴定度, 然后以 EDTA 络合滴定法测定硫酸锆中氧化锆的含量, 该方法与重量法比较, 操作简便、分析速度快、准确度较为满意, 适用于工业过程的一般分析。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

四水硫酸锆(化学纯), 氟氯化锆, 氧化锌(高纯), 乙二胺四乙酸二钠, 盐酸, 氨水, 苦杏仁酸, 盐酸羟胺, 酚酞, 二甲酚橙等所用试剂均为分析纯。

EDTA 标准溶液 0.02 mol/L, 称取约 9.03 g 乙二胺四乙酸二钠, 精确至 1mg, 置于 250 mL 烧杯中。加入 150 mL 水, 在电炉上加热溶解, 冷却至室温, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

1.2 EDTA 标准溶液滴定度的测定^[4]

同时称取 4 份约 3 g 四水硫酸锆试样(精确至 0.1mg), 置于 300 mL 烧杯中, 加少量水和 10 mL (1+1) 盐酸溶液, 低温加热至试料溶解, 冷却后移入 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

用移液管分别移取 50 mL 过滤后的上述溶液, 置于 250 mL 烧杯中, 用水稀释至 100 mL。以下操作按 GB/T 2590.1—1981 第 3 章从“加入 3 滴 1% 酚酞溶液……”开始, 至“……在 900℃ 高温炉中灼烧至恒重”为止。用苦杏仁酸重量法测定锆氧化物含量质量分数。取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 平行测定结果的极差值不大于 0.2%。

用移液管分别移取 15 mL 上述溶液, 置于 250 mL 烧杯中。以下操作按化工行业标准 HG/T 3786-2005 第 4 章从“加 4 滴酚酞指示液……”开始, 至“……并且煮沸后不再变红为终点”为止。按公式(1)计算 EDTA 标准溶液的滴定度 T (单位为 g/mL, 保留 4 位有效数字):

$$T=\frac{mW(15/250)}{V\times 100}=\frac{6\times 10^{-4}mW}{V}$$

(1)

式中: m 为称取硫酸锆的质量 g ;W 为按重量法测出硫酸锆氧化锆含量的质量分数 % ;V 为标定中消耗 EDTA 标准溶液的体积 mL。

1.3 氧化锆含量的测定

准确称取约 3 g 四水硫酸锆(精确至 0.1mg) ,按 1.2 方法配制 250 mL 硫酸锆试液。用移液管吸取 10 mL 过滤后的硫酸锆试液 ,置于 250 mL 锥形瓶中 ,加水 100 mL ,以 6 mol/L HCl 溶液调节溶液 pH0~0.3 ,加 0.2 g 盐酸羟胺 ,加热煮沸 2 min ,加 2 滴二甲酚橙(2 g/L) ,趁热以 0.02 mol/L 的 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为亮黄色。反复煮沸滴定 ,直至煮沸后的溶液亮黄色保持不变即为终点。按公式(2)计算硫酸锆中氧化锆的质量分数 :

$$ZrO_2(\%)=\frac{VT}{m\times (10/250)}\times 100=\frac{2500VT}{m}$$

(2)

式中 :T 为以硫酸锆标定 EDTA 标准溶液的滴定度 g/mL ;V 为滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积 mL ;m 为称取的硫酸锆试样的质量 g。

2 结果与讨论

2.1 滴定酸度的影响

滴定酸度对测定有很大影响 ,酸度过低 ,锆容易水解析出 Zr(OH)₄ 沉淀 ,使溶液变浑浊 ,直接影响着终点的判断和测定结果。酸度过高 ,将使指示剂变色不敏锐 ,滴定终点较难判断。文章以 6mol/L 的 HCl 溶液调节试液酸度 ,按实验方法对络合滴定的最佳酸度进行了试验 ,试验结果如表 1 所示。

表 1 滴定酸度对结果的影响				
加入 6mol/L HCl 体积 /mL	溶液酸度 /pH 值	回收率 /%	现象	
0	1.47	-	多次返红 ,溶液浑浊 ,终点极不明显	
5	0.77	-	多次返红 ,溶液浑浊 ,终点很不明显	
10	0.56	56.25	多次返红 ,溶液浑浊 ,终点不明显	
15	0.40	93.44	两次返红 ,终点为橙黄 ,较明显	
17	0.34	98.41	两次返红 ,终点为橙黄 ,较明显	
20	0.28	99.67	一次返红 ,终点为亮黄色 ,较明显	
25	0.20	99.67	一次返红 ,终点为亮黄色 ,较明显	
30	0.11	100.57	一次返红 ,终点为亮黄色 ,较明显	
35	0.06	100.36	一次返红 ,终点为橙黄色 ,较明显	
40	0.01	99.88	一次返红 ,终点为橙黄色 ,较明显	
50	-	-	变色不敏锐 ,终点为橘黄色 ,难判断	
70	-	-	变色不敏锐 ,终点为橘黄色 ,难判断	

从表 2 可以看出 ,滴定酸度控制在 pH 0~0.3 时 ,终点明显 ,准确度较好。酸度在 pH≥ 0.4 时 ,返红次数多 ,终点不明显 ,测定结果偏低。本文选用加入 6mol/L 的 HCl 溶液 25mL。

2.2 滴定温度的影响

在强酸的条件下 ,锆在水溶液中的离子形态主要是 [ZrO]²⁺ , [ZrO]²⁺ 极易发生聚合反应 2[ZrO]²⁺→[ZrO]₂⁴⁺。因此 ,在用 EDTA 滴定前 ,必须加热煮沸数分钟 ,以防止 [ZrO]²⁺ 聚合 ,并减少终点的返

色现象^[9]。在合适的酸性条件下分别将滴定温度控制在室温 (25℃)、70℃和煮沸后维持在 90℃以上进行滴定试验(如表 2 所示) ,结果发现溶液在室温(25℃)、70℃滴定时 ,返红数次多 ,终点不明显 ,测定结果偏低。选择溶液加热煮沸在 90℃以上立即滴定 ,一般返红一次或两次 ,终点明显 ,分析速度快、准确度较高。

表 2 滴定温度对结果的影响		
滴定温度 /℃	W(ZrO ₂)/%	现象
25	12.55	多次返红 ,溶液浑浊 ,难判断
70	26.85	多次返红 ,溶液浑浊 ,不明显
90	33.14	一次返红 ,溶液澄清 ,较明显

2.3 共存离子的影响

在高酸度下测定锆时 ,一般的阳离子如 Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺ 和 Ti⁴⁺ 等均不干扰测定。Fe³⁺ 的存在会影响终点观察并封闭指示剂。因此 ,在滴定时可加入少量盐酸羟胺 ,以消除 Fe³⁺ 的干扰。

2.4 不同标定物的容量法与重量法的对比分析

按照 1.3 氧化锆含量的测定方法 ,分别以基准氧化锆、氧氯化锆和硫酸锆作为标定物 ,标定 EDTA 标准溶液的浓度或滴定度 ,再测定硫酸锆中氧化锆含量 ,并与苦杏仁酸重量法进行对比分析 ,结果如表 3 所示。

由表 3 可知 ,采用以基准氧化锆作为标定物来标定 EDTA 标

表 3 EDTA 容量法与重量法测定结果					
序号	EDTA 络合滴定法			苦杏仁酸重量法 /%	绝对误差 /%
	测定值 /%		平均值 /%		
1#	32.94	32.92	32.95	33.32	0.37
	33.04	32.98			
2#	33.05	33.03	33.09	33.25	0.16
	33.15	33.09			
3#	33.13	33.11	33.16	33.26	0.10
	33.23	33.17			

注 :1# 2# 3# 分别代表以氧化锆、氧氯化锆和硫酸锆作为标定物。准溶液的浓度时 ,其测定结果偏低 ;以氧氯化锆作为标定物时 ,由于氧氯化锆不含锆 ,而硫酸锆又含有锆 ,从而使测定结果稍偏低 ;而选用以硫酸锆作为标定物时 ,其测定结果比较接近重量法结果 ,两者绝度误差仅为 0.10% ,结果较为满意。

2.5 测定方法的前提条件^[2]

以硫酸锆作为标定物的容量法是以苦杏仁酸重量法为基础 ,先以重量法测定硫酸锆的氧化锆含量 ,再以此标定 EDTA 标准溶液的滴定度。由于生产原料、制备工艺和生产设备的不同 ,不同企业生产的四水硫酸锆 ,其氧化锆含量亦有所不同 ,大致在 32%~34%之间。所以 ,采用本方法的前提条件是 相同原料、相同工艺、相同生产设备生产的同一批次样品。离开了该前提条件 ,所测定结果的准确性和可靠性会受到影响。若不作严格的分析要求 ,也可采用氧氯化锆作为标定物的容量法测定 ,但仲裁法测定还需采用苦杏仁酸重量法。

红外光谱法代替热重法对烟炱负荷趋势进行监测。

参考文献

- [1] 王爱香, 雷爱莲, 王彦海, 等. 柴油机油烟炱及在润滑油中的分散性评定[C]. 中国汽车工程学会燃料与润滑油分会第十一界年会论文集, 2004, 76- 1790.
- [2] 张春辉, 朱建华. 柴油发动机油对烟炱的处理能力要求及评定[J]. 润滑与密封, 2003, 6:33- 36.
- [3] S George, S Balla, V Gautam, et al. Effect of diesel soot on lubricant oil viscosity[J]. Tribology International, 2007, 40:809- 818.
- [4] S George, S Balla, M Gautam, Effect of diesel soot contaminated oil on engine wear[J]. Wear, 2007, 262:1113- 1122.
- [5] 赵刚, 冯新沪, 何奇. 柴油机油烟中烟炱的危害及检测方法[J]. 计量与测试技术, 2006, 33(3):14- 16.
- [6] 魏荣田, 周莉, 卢文彤. 热重分析仪测量柴油机油烟炱含量[J]. 现代仪器, 2003, 3: 52- 53.
- [7] 陆沁莹. 热重法测定烟炱含量及其应用[J]. 润滑油, 2005, 20(2):62- 64.
- [8] 张红革. 用红外光谱定量分析用过内燃机油的分析方法(透过池法)[J]. 润滑油, 2004, 19(2):38- 43.

(上接第 149 页)

- [18] Sun L.F., Peter W.C., Mixed- mode retention of peptides on phosphate- modified polybutadiene- coated zirconia. Anal. Chem., 1995, 67: 2517~2523.
- [19] Scott T., Kephart, Purnendu K., Dasgupta, Hot eluent capillary liquid chromatography using zirconia and titania based stationary phases. Anal. Chim. Acta, 2000, 414: 71~78.
- [20] Stephanie J. M., Brian A., Affect of high- temperature on high- performance liquid chromatography column stability and performance under temperature- programmed conditions. J. Chromatogr. A, 2004, 1030: 255~262.
- [21] He P., Yang Y., Studies on the long- term thermal stability of stationary phases in subcritical water chromatography. J. Chromatogr. A, 2003, 989: 55~63.
- [22] Satoshi Y., Toshiaki I., Tsuneo O., Tomotaka S., Reversed- phase liquid chromatography on a microspherical carbon column at high temperature. J. Chromatogr. A, 1996, 728: 189~194.
- [23] Snyder. L. R., Zhu. P. L., Combined use of temperature and solvent strength in reversed- phase gradient elution IV. Selectivity for neutral (non- ionized) samples as a function of sample type and other separation conditions[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 756:63.
- [24] Marsin Sanagi. M, See. H. H. High temperature liquid chromatography of triazole fungicides on polybutadiene- coated zirconia stationary phase [J]. Chromatography A, 2004, 1059:95- 101.
- [25] Greibrokk T, Andersen T, High- temperature liquid chromatography[J]. Chromatography A, 2003, 1000(12):743.
- [26] Liu G. H., Djordjevic N. M., Erni F., High- temperature open- tubular capillary column liquid chromatography. J. Chromatogr., 1992, 592: 239~247.
- [27] Carsten A. B., Scott T. E., Robert E. S., Simultaneous flame ionization and absorbance detection of volatile and nonvolatile compounds by reversed- phase liquid chromatography with a water mobile phase. Anal. Chem., 1997, 69: 3465~3470.
- [28] Trones R., Andersen T., Hunnes I., Greibrokk T., Modified laser light- scattering detector for use in high temperature microliquid chromatography. J. Chromatogr. A, 1998, 814: 55~61.

(上接第 151 页)

3 结 论

(1) EDTA 络合滴定法滴定锆时, 滴定的酸度和温度对测定有影响。酸度过低或过高, 均影响测定结果。控制滴定初始酸度在 pH 0~0.3, 煮沸后再测定, 准确度较高, 结果较满意。

(2) 以硫酸锆作为标定物, 采用容量法和重量法相结合的方法, 具有简便、快速, 试剂安全性好的优点, 既减少了每批产品使用重量法繁琐耗时的弊端, 又提高了容量法测定的准确性, 现已作为化工行业标准 HG/T 3786- 2005 的一种分析方法得到了应用。

参考文献

- [1] 氧化锆、氧化钨中氧化锆和氧化钨含量的测定(苦杏仁酸重量法)[S]. GB/T 2590.1- 1981,
- [2] 赵美敬, 刘幽若, 王晓宏. EDTA 络合滴定法快速测定碳酸锆中锆钨含量[J]. 无机盐工业, 2007, 39(11):55- 57.
- [3] 陈永兆. 络合滴定. 北京: 科学出版社, 1986, 261.
- [4] 工业硫酸锆[S]. HG/T 3786- 2005.
- [5] 曾德斌, 杨红梅, 孙启珍. 二氧化锆制品中锆钙镁的 EDTA 测定法[J]. 山东陶瓷, 2001, 24(4):39- 40.

欢迎订阅 2009 年《广州化工》