

氢氧化铝中氧化铝含量测定的几种方法比较

曾 莉, 黄定芳, 古 星, 童 玲

(四川省盐化工产品质量监督检验中心, 四川 自贡 643000)

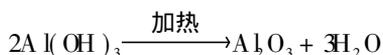
摘 要: 文章采用锌盐返滴定法、铜盐返滴定法对氢氧化铝中氧化铝含量的测定与国标“氢氧化铝”中氧化铝含量的测定进行了比较试验, 分别介绍了锌盐返滴定法、铜盐返滴定法的基本原理、测试步骤及试验过程中应注意的问题, 并做了回收试验。结果表明三种方法可以互换。

关键词: 氧化铝; 方法; 比较

中图分类号: O655

文献标识码: A

国标“氢氧化铝”(GB/T4294)^[1]规定氢氧化铝中氧化铝含量的测定为 100% 减去灼烧失量和二氧化硅、氧化铁及氧化钠含量。其反应式为:



自 1984 年建标以来, 氢氧化铝中氧化铝含量的测定一直沿用此法, 该法的准确度及精密度均较高, 但该方法测定项目多, 操作繁琐费时, 尤其把氢氧化铝作为原料的水处理企业, 需要快速了解其氧化铝的准确含量, 但大多数企业由于设备配置不全, 检测方法不够完善而受限。

国标“生活饮用水用聚氯化铝”(GB15892)^[2]、行标“水处理剂 铝酸钙”(HG 3746)^[3]中氧化铝含量的测定分别采用锌盐返滴定法、铜盐返滴法进行测定。为了解决企业检测氢氧化铝中氧化铝难的问题, 我们分别采用锌盐返滴定法、铜盐返滴定法与国标规定的减量法进行了比较试验。

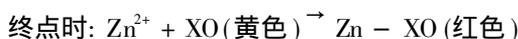
1 实验原理及方法^[2-4]

1.1 锌盐返滴定法

1.1.1 基本原理

用硫酸溶解试样, 在 pH=3 时加入过量的乙二胺四乙酸二钠溶液使其与铝及铁离子完全络合(氢氧化铝中主要是 Fe³⁺ 离子的干扰), 在 pH5-6 时以二甲酚橙为指示剂, 用氯化锌标准滴定溶液回滴过量的 EDTA, 根据 EDTA 的消耗量计算氧化铝及氧化铁总量, 扣除氧化铁

含量即可算出氧化铝含量。



1.1.2 测定步骤

称样约 0.3g 加水润湿, 加 3mL 浓硫酸加热溶解至澄清, 冷却后, 定容到 100mL, 取 5.0mL 于三角瓶中加 20.0mL 0.02mol/L EDTA 滴定溶液, 加 1g/L 百里酚兰溶液 3-4 滴, 滴用 1+1 氨水中和溶液从红色至黄色, 煮沸 2min, 冷却后加入 10mL 缓冲溶液 (pH=5.5) 2 滴二甲酚橙 (5g/L), 加水 50mL, 用 0.025mol/L 氯化锌标准滴定溶液滴定到溶液由淡黄色变为微红色, 同时做空白试验。

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3)\% = \frac{(V_0 - V_1)c \cdot \frac{M}{2}}{m \times \frac{5}{100} \times 1000} \times 100 - 0.638v(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

V_0 — 空白试验消耗氯化锌标准滴定溶液的体积 (mL)

V_1 — 返滴定时消耗氯化锌标准滴定溶液的体积 (mL)

c — 氯化锌标准滴定溶液的实际浓度的准确数值 (mol/L)

M — 氧化铝的摩尔质量的数值 (g/mol) ($M = 101.96$)

0.638 — 三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数

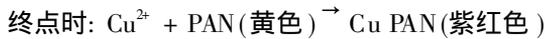
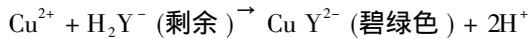
$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ — 试样中三氧化二铁的质量分数

m — 试样的质量 (g)

1.2 铜盐返滴定法

1.2.1 基本原理

用硫酸溶解试样,加入过量的 EDTA 标准滴定溶液,在 $\text{pH} = 4.3$ 时,使 EDTA 与铝离子及铁离子完全络合,用 PAN 作指示剂,用硫酸铜标准滴定溶液回滴过量的 EDTA,根据 EDTA 的消耗量计算氧化铝及氧化铁的总量,减去氧化铁的量,即可得氧化铝含量。



1.2.2 测试步骤

称样约 0.3g 加水润湿,加 3mL 浓硫酸加热溶解至澄清,冷却后,定容到 100mL,取 5.0mL 于三角瓶中加 0.02mol/L EDTA 标准滴定溶液至过量 10mL-15mL,加水 50mL,加热至约 70°C-80°C,用氨水溶液 (1+1) 调节 pH 至 3.5-4.0 (用 0.5-5.0 精密 pH 试纸检查),加 15mL pH 4.3 缓冲溶液,煮沸 2min,加 4-5 滴 PAN 指示剂 (0.3g/100mL),稍冷 (约 95°C) 用硫酸铜标准滴定溶液滴定至亮紫色,同时作空白试验。

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3)\% = \frac{(V_0 - V_1)c \cdot \frac{M}{2}}{m \times \frac{5}{100} \times 1000} \times 100 - 0.638v(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

V_0 — 空白试验消耗氯化锌标准滴定溶液的体积 (mL)

V_1 — 返滴定时消耗氯化锌标准滴定溶液的体积 (mL)

c — 硫酸铜标准滴定溶液的实际浓度的准确数值 (mol/L)

M — 氧化铝的摩尔质量的数值 (g/mol) ($M = 101.96$)

0.638 — 三氧化二铁对三氧化二铝的换算系数

$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ — 试样中三氧化二铁的质量分数

m — 试样的质量 (g)

2 实验结果及讨论

2.1 锌盐返滴定法

二甲酚橙指示剂质量对试验影响较大。二甲酚橙为紫红色粉末,极易潮解,通常配成 0.5% 水溶液使用,但水溶液稳定性较差,使用期一般不超过一个月。 Al^{3+} 对二甲酚橙有封闭作用,而 Fe^{3+} 对二甲酚橙有僵化作用,采用回滴的办法测定 Al^{3+} ,可消除 Al^{3+} 的封闭作用和 Fe^{3+} 的僵化作用,但 Fe^{3+} 含量高时,不能避免 Fe^{3+} 的影响,所以 Fe^{3+} 含量高时,锌盐回滴法不适用,或加适量的酒石酸以消除 Fe^{3+} 的僵化作用。

2.2 铜盐返滴定法

溶液中 EDTA 过量的多少和指示剂 PAN 的用量与络合终点颜色变化有密切关系^[5],因为 CuY^{2-} 为碧绿色, CuPAN 为紫红色,滴定终点是碧绿色中有少量紫红色的混合物—紫色,如果 EDTA 过量太多,指示剂用量不够时,则绿色浓度过大,混合色为蓝色或灰蓝色;反之,如果 EDTA 过量不足,指示剂又过多,则为暗红色,因此,EDTA 过量及指示剂用量都应适当,否则影响终点颜色。为了控制 EDTA 的剩余量,可通过计算确定。

$$V = \left(\frac{w(\text{Al}_2\text{O}_3)}{T_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EDTA}}} \times m \times \frac{1}{p} \right) + (10 \sim 15)$$

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EDTA}}$ — 每毫升 EDTA 标准滴定溶液相当于三氧化二铝的毫克数 (mg/mL)

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ — 试样中三氧化二铝的质量分数

V — 需加 EDTA 标准滴定溶液的体积 (mL)

m — 试样的质量 (mg)

p — 全部试验溶液与所取试验溶液的体积比

在实际测定中常常不知道氧化铝的含量,而不能正确估测 EDTA 溶液的加入量,就需要先进行预滴定,再计算 EDTA 的需要量,因此,操作比较繁琐。

2.3 分析结果的准确度和精密度

我们以减量法测定结果为基准,用锌盐返滴法和铜盐返滴法与之比较,其结果见表 1

表 1 样品中 Al_2O_3 分析结果 ($n=4$)

试样	减量法 (%)	锌盐返滴法 (%)	标准偏差 (%)	铜盐返滴法 (%)	标准偏差 (%)
1	64.52	64.54	0.22	64.50	0.17
2	64.76	64.82	0.25	64.84	0.20
3	65.08	65.22	0.18	65.17	0.15
4	65.10	65.06	0.13	65.11	0.27
5	64.85	64.88	0.25	64.82	0.24
6	64.96	64.90	0.11	64.91	0.10

从表 1 中可以看出,三种方法的测定结果很吻合,说明三种测定方法完全可以互换使用。

取上述样品溶液,加入一定量的三氧化二铝标准试剂进行回收率试验,结果见表 2

表 2 锌盐返滴定法回收率试验结果

样品含量 (mg)	标准加入量 (mg)	测得量 (mg)	回收率 (%)
6.04	3	9.10	102.0
6.10	3	9.08	99.3
6.12	3	9.15	101.0
10.08	5	15.15	101.4
10.12	5	15.10	99.6
9.98	5	15.02	100.8

回收率试验表明,回收率均在 99% - 102% 之间,回收率的 RSD 均小于 5%。

3 结束语

通过验证, 减量法、锌盐返滴定法和铜盐返滴定法三种方法测定结果一致, 可以互换。铜盐返滴定法 ED-TA 标准滴定溶液的加入量对未知样而言较繁琐, 而锌盐返滴定法操作较方便, 对设备不能满足用减量法测定氧化铝含量的实验室, 我们推荐用锌盐返滴定法测定, 同时建议下次标准修订时, 把锌盐返滴定法作为备选试验方法。

参考文献:

- [1] GB/T 4294-1997, 氢氧化铝 [S].
- [2] GB/T 15892-2009, 生活饮用水用聚氯化铝 [S].
- [3] HG 3746-2004, 水处理剂用铝酸钙 [S].
- [4] 张家驹. 工业分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [5] 张绍周, 辛志军, 倪竹君, 等. 水泥分析化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

Comparison Between the Three Methods of Determining for the Amount of Aluminum Oxide in Aluminum Hydroxide

ZENG Li, HUANG Dingfang, GUXing, TONG Ling

(Sichuan Center for Quality Supervision and Test of Salt Chemical Industry Products, Zigong 643000, China)

Abstract This paper is about the comparative experiment between the methods of zinc salt back titration and copper salt back titration adopted to determine the amount of aluminum oxide in aluminum hydroxide and that of the national standard about the "aluminum hydroxide". At the same time, the paper introduces respectively the basic principles, the test steps, the test process and the points for attention in this experiment of the back titration methods of zinc salt and copper salt. Finally, a recovery test has been carried out and the experiment result shows that these three methods can be exchanged for one another.

Key words aluminum oxide; method; comparison

(上接第 582 页)

Application Progress of Chemical Process Simulation Software

CHEN Hong, LIM in, WANG Tao, ZHANG Ting

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract Now chemical process simulation software is given much attention in chemical industry. In this paper, kinds of chemical process simulation softwares were introduced. The application results and the development situation of chemical process simulation software on process in these years are summarized.

Key words chemical process simulation software; process flow; application