

自动电位滴定法测定工业硫酸中硫酸质量分数

霍志明 (中国有色卢阿拉巴铜冶炼股份有限公司检验分析中心, 北京 100020)

摘要: 工业硫酸中硫酸质量分数分析通常采用手动目视滴定法, 该方法借助化学指示剂判定终点, 对分析人员技术要求高、受滴定速度、终点颜色判别等人为因素影响较大。本文采用自动电位滴定仪自动控制滴定速度和溶液加入量, 自行判断终点并进行记录, 较大程度地避免了人为因素的影响, 适用于工业硫酸中硫酸质量分数的准确分析, 尤其是分析人员技术水平普遍偏低的非洲地区。

关键词: 工业硫酸; 硫酸质量分数; 氢氧化钠标准溶液; 自动电位滴定法

对工业硫酸中硫酸质量的测定, 目前较多采用的是国标方法, 以甲基红-亚甲基蓝为指示剂, 用中和滴定方法。此方法对分析人员技术要求高, 受个人技术水平、滴定速度、终点颜色判别等人为因素影响较大, 不适合在人员技术水平较低的地区使用(如非洲)。而近年来在“一带一路”倡议下, 越来越多中国企业在非洲投资建厂, 工业硫酸的生产和使用量也越来越大, 而我公司就地处非洲刚果(金), 故寻求一种快速、稳定、操作简单的分析方法就迫在眉睫。为提高分析准确度, 减少人为因素的影响, 本文对硫酸质量的检测进行试验研究, 建立了自动电位滴定法测定工业硫酸中硫酸质量。该方法速度快、精密度好、准确度高。

1 实验部分

1.1 主要仪器试剂

916Ti-Touch 自动电位滴定仪(瑞士万通), 配 pH 电极 6.0280.300;

XPE 204 电子天平(梅特勒托利多);

氢氧化钠标准滴定溶液 $C_{(\text{NaOH})} = 0.4 \text{ mol/L}$;

酚酞指示剂(10g/L);

甲基红-次甲基蓝混合指示剂: 1 份次甲基蓝乙醇溶液(1g/L)与 2 份甲基红乙醇溶液(1g/L)混合。

1.2 氢氧化钠标准滴定溶液的配制、标定

1.2.1 氢氧化钠标准溶液的配制

称取 100g 氢氧化钠, 溶于 100mL 水中, 摇匀, 移入聚乙烯容器中, 密封放置至溶液清亮, 用塑料管移取 21mL 上清液, 注入 1000mL 无二氧化碳的水中, 摇匀过滤, 待标定。

1.2.2 手工目视滴定法标定

称取 2g 基准邻苯二甲酸氢钾(精确至 0.00001g, 已于 105-110℃烘至恒重)溶于 80mL 的无二氧化碳水中, 加 2 滴酚酞指示剂(10g/L), 用已提前配制好的氢氧化钠标准滴定溶液滴定至粉色即为终点, 随同做空白试验。

1.2.3 自动电位滴定法标定

称取 2g 基准邻苯二甲酸氢钾(精确至 0.00001g, 已于 105-110℃烘至恒重)溶于 80mL 的无二氧化碳水中, 用已提前配制好的氢氧化钠标准滴定溶液滴定至电位突跃为终点, 随同做空白试验。

1.2.4 滴定系数的计算

按公式(1)计算氢氧化钠标准溶液对硫酸的滴定系数:

$$F = \frac{m_1 \times 49.04}{(V_1 - V_0) \times 204.2} \quad \text{公式(1)}$$

公式中:

F- 氢氧化钠标准滴定溶液对硫酸的滴定系数, g/mL;

V_1 - 滴定试料溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 - 滴定空白溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m_1 - 邻苯二甲酸氢钾的质量, g;

204.2- 邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mol;

49.04- 硫酸的摩尔质量($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$), g/mol。

1.3 实验步骤

1.3.1 称量

工业硫酸试样盛放在带胶头的滴瓶中, 用减量法在电子天平中称取 0.4-0.6g 样品, 精确至 0.0001g, 滴入事先装有 50mL 去离子水的 150mL 烧杯中。

1.3.2 滴定

将烧杯放置于自动电位滴定仪滴定台上, 用三级水冲洗杯壁, 设置搅拌速度为 6 并提前搅拌 10 秒以充分混匀样品, 用已经标定过的氢氧化钠标准溶液滴定至电位突跃为终点。

1.3.3 硫酸质量分数的计算

按公式(2)计算工业硫酸中硫酸的质量分数, 数值以 % 表示:

$$\omega = \frac{F \times (V_2 - V_3)}{m_2} \times 100 \quad \text{公式(2)}$$

公式中:

ω - 工业硫酸中硫酸的质量分数, %;

F- 氢氧化钠标准滴定溶液对硫酸的滴定系数, g/mL;

V_2 - 滴定硫酸溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_3 - 滴定空白所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

m_2 — 试料的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 称样方法

工业硫酸分析中常用的称量方法为 GB/T 534-2014《工业硫酸》中所示方法:用已称量的带磨口盖的小称量瓶称取试样,然后连同称量瓶和试样一起小心转入装有 50mL 水的 250mL 锥形瓶中。在实际操作中发现此操作存在几点不便之处:①称量瓶在摇动过程中撞击、摩擦杯壁,导致杯子易损坏;②在滴定过程中可能出现称量瓶倒扣杯底而引发部分试样混匀不充分,导致结果误差;③自动电位滴定时搅拌会带动称量瓶四处游动,从而撞击传感器,损坏设备。经过分析和实验选择了上述减量法称样,解决了以上问题,使分析结果更稳定可靠。

2.2 氢氧化钠标准滴定溶液标定方法的比较

两位实验员分别采用手动目视滴定和自动电位滴定对同一瓶氢氧化钠标准溶液进行 4 次重复标定,按 GB/T 601《化学试剂标准滴定溶液制备》的要求计算单人极差和双人极差,结果见表 1。

表 1 手动目视滴定和自动电位滴定标定结果

滴定方式	实验员	邻苯二甲酸氢钾称样量 g	滴定消耗的标准溶液 mL	对硫酸滴定系数 g/mL	单人极差	双人极差
手动目视滴定	1	2.0000	30.08	0.01597	0.25	0.31
		2.0000	30.12	0.01595		
		2.0003	30.05	0.01599		
		2.0001	30.10	0.01596		
	2	2.0002	30.12	0.01595	0.31	
		2.0000	30.06	0.01598		
		2.0001	30.02	0.01600		
		2.0001	30.06	0.01598		
自动电位滴定	1	2.0004	30.1980	0.01591	0.06	0.19
		2.0001	30.1784	0.01592		
		2.0002	30.1665	0.01592		
		2.0000	30.1811	0.01591		
	2	2.0000	30.2082	0.01590	0.13	
		2.0001	30.2192	0.01590		
		2.0002	30.2271	0.01589		
		2.0000	30.1804	0.01591		

由于手动滴定受制于人眼对颜色变化的敏感程度,其测定结果在很大程度上依赖于操作者的技术水平和实践经验,此外还存在对滴定速度的把握和读数的误差,单人极差超过了国标要求的 0.15%,双人极差也到了 0.31%,超过国标要求。而自动电位滴定法由仪器自动控制滴定速度和溶液加入量,自行判断终点并进行记录,较大程度地避免了人为因素的影响,无论是单人极差还是双人极差都很容易满足国标中对标准溶液标定的要求,而且测定重复性得到了有效保障。

2.3 滴定终点的选择

在实验中发现氢氧化钠滴定硫酸时,会出现 2 个电位突变点 EP1 与 EP2,EP1 处的 pH 值约为 5.2,EP2 处的 pH 值约为 7.8。经多次实验及对比分析,选择 EP1

为最终滴定终点参与计算,理由是:①突变点 EP1 处的斜率更大,突跃变化更大;② GB/T 534-2014《工业硫酸》分析方法中选用指示剂为甲基红-次甲基蓝混合指示剂,滴定终点为灰绿色,而甲基红-次甲基蓝混合指示剂的变色范围为 5.2(红紫)→5.4(灰绿)→5.6(绿),变色点在 pH=5.4 左右,与突变点 EP1 的 pH 值更接近;③多次测量结果,突变点 EP1 处的结果更稳定,也与实际含量更接近。故在自动电位滴定仪上设置滴定程序时:停止等当点个数设为 2,等当点确认选择为最大。

2.4 方法准确性与精密度

因工业硫酸暂无国家标准物质,故选用生产中的产品硫酸,通过两家不同实验室手动目视滴定对比分析的结果作为浓度近视真实值来验证自动电位滴定测定硫酸浓度的准确度和精密度。利用自动电位滴定分别对 2 个标准样品独立分析测定 8 次,分析结果见表 2。

表 2 工业硫酸分析测定结果

样品名称	样品编号	硫酸浓度 %		RSD%	极差 %
		测定平均值	真实值		
工业硫酸	L-AR	98.64	98.50	0.044	0.11
工业硫酸	L-AT	98.30	98.21	0.104	0.24

由分析结果表可看出自动电位滴定测定 8 次测定的相对标准偏差(RSD) < 0.2% (n=8), 8 次测定结果的极差(最大值与最小值之差)分别为 0.11%、0.24%。结果误差较小,精密度较高,保证了测定的重复性和稳定性。

3 结束语

综上所述,采用智能型自动电位滴定仪,氢氧化钠标准溶液作滴定液,建立了自动电位滴定准确测定工业硫酸中硫酸质量分数的分析方法。通过与传统手动目视滴定对比试验表明,本方法不仅使得氢氧化钠标准溶液的标定可轻易满足国家标准 GB/T 601-2016 中对极差的要求,还克服了手动滴定由于对颜色敏锐程度把握不同导致的目视终点误差以及滴定速度、搅拌速度、读数等不同造成的人为操作误差,便于在分析人员技术水平分布不均的地区使用。提高了工业硫酸质量分数分析的客观性、稳定性以及自动化程度。

参考文献:

- [1] GB/T 601-2016. 化学试剂标准滴定溶液制备[S]. 北京:国家质量监督检验检疫总局,2016.
- [2] GB/T 534-2014. 工业硫酸[S]. 北京:国家质量监督检验检疫总局,2014.
- [3] 丘山,丘圣,曾家民,等. 酸性镀铜液中硫酸铜的自动电位滴定[J]. 电镀与精饰,2010(11):47-49.
- [4] 郝会军,杨俐苹,金继运. 自动电位滴定法测定土壤有机质含量[J]. 中国土壤与肥料,2011(01):83-87.

作者简介:

霍志明,工程师,主要从事岩石、矿物、有色金属冶炼物料的分析测试方法研究工作。