

# 隐蔽剂在螯合滴定中的应用

## Ⅷ. 铝矾土和硅酸盐等钛铝铁的快速连续螯合滴定

——以苦杏仁酸和氟化物为隐蔽剂

陈永兆 张大经 陈焕光 杨发景\* 肖礼吉\*  
(化学系)

梁树权<sup>[1]</sup>、翁吉生<sup>[2]</sup>曾综述硅酸盐中铁铝钛的快速分析方法。有以过氧化氢络合钛在pH3.5以过量EDTA<sup>[3]</sup>或DCTA<sup>[4]</sup>络合铁铝钛后用铜溶液滴定多余的EDTA而得含量,前一文献在另两份溶液中分别比色测定铁和钛,后一文献则以氟化铵隐蔽钛和铝后滴定铁并以过氧化氢法比色测定钛;铝则均以减差法求得。任继平<sup>[5]</sup>测定高铝耐火材料的铁铝钛时是先以磺基水杨酸为指示剂在pH1.5滴定铁,继加入过氧化氢和过量EDTA以络合钛和铝后,以锌溶液回滴而得钛铝含量,最后用比色法测定钛,铝又以减差法求得。这些方法都不能在同一溶液中测定铁铝钛且铝总是以减差法求得,误差都归于铝。为了消除钛干扰铝的滴定,蒲希比等<sup>[6]</sup>提出以三乙醇胺隐蔽铁和铝,用氢氧化钠沉淀钛,分离后在沉淀中滴定钛,滤液中滴定铁和铝。以往由于缺乏只能隐蔽钛而不隐蔽铝的试剂,使连续络合滴定铁铝钛尚不可行。

我们曾以苦杏仁酸为钛(Ⅳ)的隐蔽剂<sup>[7]</sup>,在pH2.5至7.0间能隐蔽钛;在pH5.5有钴、铁、铝、铋、镓、汞、铅、铜、镍、钴、锌、镉及少量锰存在下,苦杏仁酸能定量置换络合钛的EDTA(如在pH3.0置换,则尚有钍、铀、镧、希土和较多的锰不干扰)。苦杏仁酸最大的优点在于它不能隐蔽铝。我们成功地利用它隐蔽钛作铝矾土中铝的快速滴定新法<sup>[8]</sup>。本文进一步研究联合使用苦杏仁酸、氟化铵和氟化钾作铝矾土和硅酸盐中钛铝铁的快速连续络合滴定。

## 实 验 部 分

### 一、主要试剂

(1) 标准铁溶液:称取0.5000克光谱纯三氧化二铁,以少许水湿润后加入20毫

\* 1978年分析化学专业毕业生。

升1:1盐酸,低温加热溶解,冷却后稀释至500毫升。

(2) 标准铝溶液:称取0.5293克光谱纯金属铝,加入20%氢氧化钠溶液10毫升,低温加热使溶解。继加入15毫升浓盐酸,煮沸至溶液澄清透明,冷却,稀释至1升。

(3) 标准钛溶液:称取3.72克二水合草酸钛钾(分析纯),加入1:1硫酸40毫升,加热至三氧化硫逸出一段时间。冷却,以0.5N硫酸稀释至500毫升。用硝酸钽于pH1.6以二甲酚橙为指示剂,络合滴定法标定。

(4) 0.02500和0.01000M标准锌溶液:以99.99%金属锌溶于1:1盐酸后配制而成。

(5) 0.025M EDTA溶液,以标准锌溶液标定。

(6) 10%苦杏仁酸、氟化铵和氟化钾溶液:均用水溶解后,调至pH5.5并稀释至1升。

(7) 二甲酚橙的纯化与配制:称取0.65克二甲酚橙于50毫升水中,加2毫升浓盐酸使杂质沉淀后过滤,用2%盐酸洗涤沉淀4次,用1:5氨水中和至pH5—6,稀释至100毫升待用。此溶液约为0.5%。因此法分离了半二甲酚橙等杂质,使终点极明显,能使用一个月。

## 二、钛铝铁的连续滴定

在确定苦杏仁酸只能隐蔽钛而不能隐蔽铁和铝后,我们认为连续滴定钛铝铁成为可能。曾试在pH1.5以磺基水杨酸为指示剂滴定铁后,加入过量EDTA络合铝和钛,把多余的EDTA滴定后先以苦杏仁酸置换络合钛的EDTA,继以氟化铵置换滴定络合铝的EDTA。这样可以分别计算铁铝钛的含量,但结果不够理想。铁的结果往往偏高,而铝的结果偏低。文献<sup>[9,10]</sup>曾发表过相类似的方法,我们认为这些方法是有缺陷的。熟知铁(Ⅲ)与EDTA络合缓慢,且未有滴定铁的良好指示剂,因此多沿用磺基水杨酸,但此指示剂变色缓慢,易引起误差,如铝含量高时,铁的结果偏高。我们曾试用N—苯甲酰—N—苯胍(钽试剂),在pH1.5滴定铁,终点变化敏锐,且可容许较大量铝存在。可惜它与钛反应成沉淀,因此有钛时不能用作铁的指示剂。鉴于上述原因,我们制定了下列方法,较能准确地测定铁而又适合于高低含量的铝和钛。具体步骤如下:

取表所列的二氧化钛、三氧化二铝和三氧化二铁量,加入过量的0.025MEDTA溶液(30至60毫升,约多于络合三者的50%)。调至pH3.5,加热煮沸10分钟。冷却,调至pH5.5,加入10毫升pH5.5乙酸盐缓冲液,用冰冷至20℃以下,加入三滴二甲酚橙,用0.025M标准锌溶液滴至紫红色终点(不记读数)。立即加入10%苦杏仁酸溶液10毫升(若二氧化钛含量在5毫克以上,可加热煮沸5分钟),放置15分钟,补加两滴二甲酚橙,用标准锌溶液滴定至橙红色终点。记录锌溶液的毫升数( $V_1$ ),可计算钛的含量。继加入10%氟化铵溶液20毫升,加热煮沸10分钟,冷却至室温,又补

加兩滴二甲酚橙，用標準鋅溶液滴至橙紅色不褪為終點，記錄鋅溶液的毫升數 $V_2$ ，可計算鋁的含量。最後加入標準鋅溶液10.00毫升，4M氟化銨溶液10毫升，和20%氟化鉀溶液15毫升（如體積太大，可加入固體氟化銨和氟化鉀），攪拌均勻後加熱煮沸兩分鐘，冷卻至室溫，在有白色 $K_3FeF_6$ 微晶下用標準EDTA $\frac{1}{2}$ 溶液滴定剩餘的鋅至黃色終點。記錄EDTA溶液用量( $V_3$ )，可計算鐵的含量。結果列於表一。

表一 鈦鋁鐵的連續滴定結果

編 號	TiO <sub>2</sub> 毫 克			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 毫 克			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 毫 克		
	加入	測得	差 值	加 入	測 得	差 值	加 入	測 得	差 值
1	4.86	4.80	-0.06	40.00	39.50	-0.50	5.00	5.01	+0.01
2	4.86	4.90	+0.04	50.00	49.65	-0.35	5.00	4.93	-0.07
3	4.86	4.80	-0.06	20.00	19.61	-0.39	5.00	4.99	-0.01
4	4.86	4.90	+0.04	30.00	29.49	-0.53	5.00	5.05	+0.05
5	4.86	4.89	+0.01	40.00	39.53	-0.47	5.00	5.09	+0.09
6	4.86	4.87	+0.01	10.00	9.96	-0.04	5.00	5.10	+0.10
7	4.86	4.87	+0.01	30.00	29.93	-0.07	5.00	4.99	-0.01
8	9.73	9.67	-0.06	10.00	9.77	-0.23	10.00	9.96	-0.04
9	9.73	9.69	-0.04	20.00	19.56	-0.44	10.00	10.09	+0.09
10	4.73	4.89	+0.16	30.00	30.00*	±0	5.00	5.03	+0.03
11	4.73	4.77	+0.04	30.00	30.13*	+0.13	5.00	4.99	-0.01
12	3.00	2.99	-0.01	70.00	69.90*	-0.01	1.00	0.99	-0.01

附注：① 第10至12號有\*者三氧化二鋁的測定值是用滴定度計算的，結果更準確。

② 第1至9號試驗鋁的測定是用鋅溶液滴定氟化銨置換出的EDTA的體積和克分子濃度計算的，誤差較大，且總是負誤差。

③ 所有測定值是兩次平行滴定的結果。

其計算方法如下：

$$(1) \text{TiO}_2 \text{的測得量(毫克)} = V_1 \cdot M \cdot 79.9$$

$V_1$ 為標準鋅溶液滴定苦杏仁酸置換絡合鈦的EDTA的毫升數； $M$ 為鋅溶液的克分子濃度。

$$(2) \text{Al}_2\text{O}_3 \text{的測得量(毫克)} = V_2 \cdot T_{\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$V_2$ 為標準鋅溶液滴定氟化銨置換絡合鋁的EDTA的毫升數。 $T_{\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3}$ 為鋅溶液對三氧化二鋁的滴定度，以每毫升鋅溶液相當於若干毫克的三氧化二鋁。為了消除系統誤差（包括試劑的什質金屬離子），使用滴定度計算較為準確。其求法是取光譜純三氧化二鋁30.00毫克（可加二氧化鈦和三氧化二鐵各5.0毫克）加水20毫升，標準EDTA 50毫升和苦杏仁酸10毫升，調至pH3.5，煮沸10分鐘，冷卻後調至pH5.5

并加乙酸盐缓冲液10毫升,以二甲酚橙为指示剂,用锌溶液滴定至紫红色终点,不记读数。继加入10%氟化铵溶液10毫升,加热煮沸10分钟,冷却后用锌溶液滴定。从30.00毫克三氧化二铝所消耗的锌溶液量便可求出每毫升锌溶液相当于若干毫克三氧化二铝。

$$(3) \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{的测得量(毫克)} = (V_4 - V_3) M \cdot 79.85$$

M为EDTA的克分子浓度,  $V_3$ 为滴定剩余锌的EDTA溶液的毫升数,  $V_4$ 为EDTA溶液滴定10.00毫升标准锌溶液的毫升数。为了消除置换滴定铁的系统误差,包括氟化物中所含金属杂质,我们采用连续滴定钛铝铁的相同方法,在没有铁铝钛存在下,用EDTA滴定10.00毫升标准锌溶液,得  $V_4$  毫升,  $(V_4 - V_3)$  为氟化钾置换络合铁的EDTA的毫升数。

从表一的结果看来,钛的置换滴定极为准确。铝用滴定度计算因消除了系统误差,亦极准确(见表一第10至12号试验)。第1至9号试验,三氧化二铝的结果不是用滴定度计算,而是以标准锌溶液滴定氟化铵置换出络合铝的EDTA的毫升数与其克分子浓度而计算,结果均偏低,相对误差在-1.25至-2%之间。因此必须用滴定度计算才能抵消系统误差。

蒲希比等<sup>[11]</sup>提出氟化铵能隐蔽钛和铝而不隐蔽铁,而氟化钾既能隐蔽钛和铝,又能隐蔽铁使成为白色的 $\text{K}_3\text{FeF}_6$ 微晶,但未曾试过用氟化钾置换络合铁的EDTA。我们试图以氟化钾置换络合铁的EDTA而作铁的间接滴定。结果,如王庆官等<sup>[12]</sup>所发现的一样,要先加入一定量的标准锌溶液,然后加入氟化钾,以促使置换反应迅速进行而达于完全。我们用测定钛铝铁的相同步骤以标定锌溶液的浓度,以抵消系统误差,使低含量的铁也能获得准确结果。

钛铝铁的测定是分别以隐蔽剂置换滴定的,误差没有相互补充,所以精密度和准确度均佳,三氧化二铝高至70毫克,二氧化钛3毫克,三氧化二铁少至1毫克,测出的结果均好。

本法在pH3.5加热煮沸使钛铝铁与EDTA稳定络合后,维持溶液的pH5.5作全部置换滴定,最后pH只升高约0.2单位。

本法不能用铅为滴定剂。为了使氟化钾迅速置换络合铁的EDTA,要加入过量的金属以络合释出的EDTA,如加入硝酸铅,则溶液中已有氯离子和氟离子,生成氟氯化铅沉淀,使置换滴定铁成为不可能。所以本法必须用锌溶液滴定。曾维持溶液的pH在3.5至4.0间用硝酸铜为滴定剂,由于连续滴定钛铝铁过程所生成的蓝色Cu-EDTA较多,使PAN的终点难于判断。也试用硝酸铋为滴定剂,为了防止铋水解而使铋溶液含多量酸,滴定时溶液的酸度难于控制,使终点不佳,均放弃使用。

苦杏仁酸(10%)的用量为5毫克的二氧化钛用8毫升;5至10毫克的用10毫升;10毫克以上的用20毫升,使置换反应完全。

置换滴定铝的氟化铵用量也要恰当,用量过少,会使结果偏低,过多则影响终

点判断。10毫克以下的三氧化二铝用10%氟化铵溶液10毫升, 20至40毫克的用20毫升, 40毫克以上的用30毫升。

置换络合铁的EDTA时, 5毫克的三氧化二铁用4 M氟化铵10毫升和20%氯化钾15毫升, 10毫克以上的用氟化铵10毫升和氯化钾20毫升。

### 三、铝矾土和硅酸盐中钛铝铁的连续滴定

#### (1) 熟矾土中钛铝铁的连续滴定

称取0.5000克矿样于铂坩埚内, 用硼酸钠和碳酸钠混合熔剂熔融, 具体步骤见文献<sup>[8]</sup>。熔融后熔块用硫酸—硝酸溶解, 定容为250毫升。取25毫升按第二节进行钛铝铁的连续滴定。

(2) 硅酸盐和铝土也可用氢氧化钠熔融, 其优点是使用较低的溶解温度。方法是称取0.5000克矿样置于银坩埚内, 滴加无水乙醇使样品润湿, 加粒状氢氧化钠4克, 放入高温炉中, 先在400℃灼烧10分钟, 逐渐升温至700℃, 维持30分钟, 取出冷却, 将坩埚放入烧杯中, 加沸水约50毫升, 待熔块脱落后, 洗净坩埚。加浓盐酸20毫升, 微热至溶液澄清, 冷至室温, 定容为250毫升。取25毫升如上法滴定。如遇有少量氯化银沉淀(放置片刻呈灰黑色), 可过滤除去或取澄清溶液滴定, 结果列于表二。

表二 铝土、硅酸盐中钛铝铁的连续滴定结果

样品	原测定值 %			本法测得值 %			附注
	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
秦皇島 熟矾土 (标样)	2.59	64.73	0.78	2.53	64.39	0.80	四次熔样
				2.53	64.76	0.80	
				2.49	64.80	0.76	
				2.53	64.89	0.80	
				2.46	64.65	0.92	
				2.50	64.54	0.76	
				2.53	64.49	0.80	
				2.57	64.48	0.88	
				2.53	64.49	0.84	
				2.61	64.49	0.92	
				2.53	64.65	0.84	
				2.57	64.49	0.80	
2.53	64.62	0.79					

續表二

樣品	原測定值%			本法測得值%			附注
	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
				2.53	64.66	0.79	
				2.51	64.76	0.75	
				2.53	64.74	0.75	
				2.57	64.82	0.83	
				2.53	64.74	0.75	
				2.51	64.66	0.79	
				2.53	64.74	0.79	
	平均值			2.53	64.64	0.81	
	標準誤差			±0.03	±0.13	±0.05	
BO25 鋁土	2.07 (1.87)	49.92 (50.34)	13.13	2.04	50.12	11.95	三次熔樣
				2.02	50.09	11.91	用重鉻酸鉀法單
				2.06	50.12	12.01	獨測定鐵, 得
				2.07	49.89	11.93	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12.08%
				2.07	49.89	12.06	
				2.07	49.89	12.10	
	平均值			2.05	50.00	11.99	
	標準誤差			±0.03	±0.16	±0.08	
BO17 硅酸鹽	0.44	13.90	3.19	0.48	13.55	3.02	兩次熔樣
	0.36	14.23	3.25	0.56	13.66	3.12	用重鉻酸鉀法測
	0.35	14.16	3.36	0.64	13.68	3.12	得Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.11%
				0.62	13.68	3.08	后三次用0.01M
				0.64	13.55	3.34	鉍溶液滴定鈦
	平均值			0.59	13.62	3.14	
	標準誤差			±0.07	±0.07	±0.14	

所有測定值是兩次平行滴定的結果。

(1) 秦皇島熟土尚有: SiO<sub>2</sub> 31.21%, CaO 0.23%, MgO 0.17%, Na<sub>2</sub>O 0.09%  
K<sub>2</sub>O 0.16%

(2) BO25鋁土尚有: SiO<sub>2</sub> 6.95%, CaO 0.13%, MgO 0.06%, MnO 0.27%, S  
0.08%, P 0.043%

从表二的结果看来,测定铝矾土和硅酸盐中钛铝铁的结果是满意的。

熟矾土标样是外贸部商检系统的检验室经大量分析工作,用统计分析方法确定其标样成份的。我们特别多次熔融进行滴定钛铝铁,以检查本法的可靠性。所得结果与标样所列的基本一致。曾于两份试液中各加入5.00毫克三氧化二铁进行连续滴定,测得 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 为0.80% (扣除加入量后),与表三的平均值0.81%极接近。可见本法亦能准确测定低含量的铁。BO25铝土和BO17硅酸盐为广东省地质局中心化验室所赠的样品,有几个铁铝钛的测定数据可供参考。在测定BO25铝土和BO17硅酸盐时,二氧化钛与三氧化二铝的结果均相近,但三氧化二铁的结果比他们所测得的低。我们认为本法所得较为准确。为了证明本法测定三氧化二铁的可靠性,我们按冶金部部颁标准方法,分别称取0.5000克试样,用氢氧化钾熔融,用盐酸溶解后直接用经典重铬酸钾法氧化还原滴定铁,结果测得:

BO25铝土含 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  12.06%

BO17硅酸盐含 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3.11%

这些数值正与置换滴定法一致(11.99%和3.14%,见表二),也是进一步说明本法可以准确地测定高和低含量的铁。我们曾试用未经光谱纯三氧化二铁标定的重铬酸钾溶液(即以广州试剂厂出产的分析纯重铬酸钾作标准)来滴定上述两种样品,计算结果得:

BO 25铝土含 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  13.22%

BO 17硅酸盐含 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3.42%

这些数值接近原测定值,误差来源可能由于未有使用基准重铬酸钾或未有用基准三氧化二铁标定重铬酸钾溶液之故。

在测定BO 17硅酸盐的二氧化钛中,我们测得的结果为0.59%,比原测定值稍高(0.44%)。我们曾于该试样(25毫升)加入4.728毫克的准标二氧化钛,按上法进行钛铝铁的连续滴定。测得二氧化钛(扣除加入值后)为0.59%(两个结果的平均值),正和整体的置换滴定的平均值一致。我们认为用苦杏仁酸置换滴定高含量的钛都会获得准确结果的。

通过试验,我们认为利用苦杏仁酸和氟化物连续置换滴定钛铝铁的方法快速而又准确,在四小时内可以滴定六个样品。因为是用置换滴定,不为苦杏仁酸(见〔7〕)和氟化物隐蔽的金属离子是不会干扰测定的。本法适宜于铝土、硅酸盐、粘土、水泥等钛铝铁的快速测定。

## 参 考 文 献

- 〔1〕 梁树权, 化学通报, 1961, 11, 1.  
〔2〕 翁吉生, 化学通报, 1965, 9, 33.  
〔3〕 土屋、阳平, [日]分析化学, 11(1962), 517.  
〔4〕 W. H. Evans, *Analyst*, 92(1967), 865.  
〔5〕 任繼平, 理化檢驗通訊, 1964, 4, 29.  
〔6〕 R. Pribil and V. Vesely, *Talanta*, 10(1963), 233.  
〔7〕 陈永兆, 中国化学会1978年年会论文摘要集, 5-9.  
〔8〕 陈永兆等, 化学通报, 1977, 2, 19.  
〔9〕 大連工礦車輛厂技术科化学組, 理化檢驗通訊, 1968, 1, 55.  
〔10〕 建材科学研究所編, 水泥快速化学分析, 中国工业出版社, 1971, 136-137.  
〔11〕 R. Pribil and V. Vesely, *Talanta*, 12(1965), 385.  
〔12〕 王庆官、张云卿, 分析化学, 1977, 1, 33.

## The Uses of Masking Agents in Chelometry

## VIII. The Simultaneous Titration of Titanium, Aluminium and Iron in Bauxites and Silicates with the Use of Mandelic Acid and Fluorides as Masking Agents

Chen Yongzhao   Zhang Dajing   Chen Huanguang  
Yang Fang   Xiaio Liji

## Abstract

We have found that mandelic acid is a specific masking agent for titanium (IV) in chelometry. This paper reports that titanium, aluminum and iron can be determined in one solution by using mandelic acid, ammonium fluoride and potassium fluoride to displace the EDTA stepwisely from the above-mentioned metal-EDTA complexes, and the released EDTA are titrated simultaneously with zinc solution using xylenol orange as indicator. It is a new and rapid method for the determination of titanium, aluminium and iron in bauxites, silicate rocks and minerals etc.