

中和法测定煤油中的反式羟肟

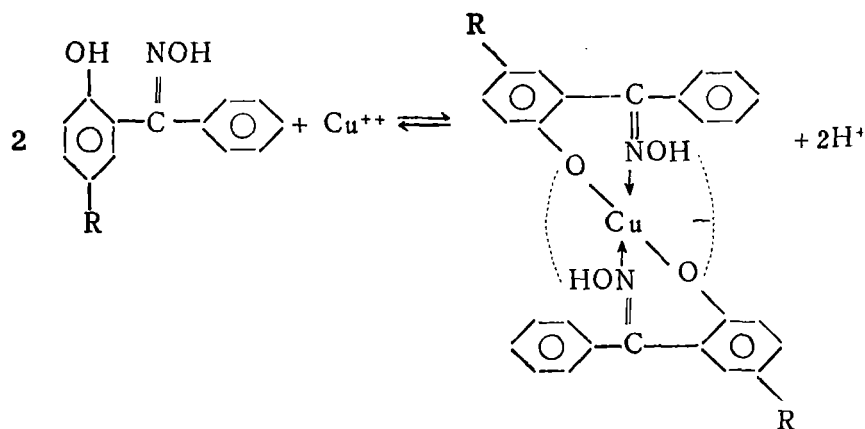
金属系金属化学专业学员 錢順发 左秀珍 譚月珍 钟阿宝

指导教师 计亮年 郑臣謀

羟肟类萃取剂目前广泛应用于铜的溶剂萃取中。据报道，国外对反式羟肟的测定，一般应用紫外分光光度法⁽¹⁾，薄层层析分离——红外光谱测定法⁽²⁾，和电位法⁽³⁾。但是对工业生产上含有煤油的羟肟铜萃取剂中反式羟肟的测定，至今尚未见到简便合适的方法报导。

我们赴恩平铜矿开门办学过程中，在铜矿党组织的领导下，进行了中和法测定煤油中反式羟肟的试验。

中和法是基于反式羟肟饱和萃取铜时定量置换出氢离子，然后用氢氧化钠溶液滴定所放出的氢离子，间接测定反式羟肟的浓度。



……表示氢键 R为烷基

考虑到反式羟肟煤油溶液与PH4左右铜水溶液反复多次萃取能达饱和萃取铜，而甲基橙指示剂变色也在这一PH范围，并且它不被有机相萃取，因此，我们采用甲基橙指示剂代替PH计指示终点。

实验部分

(一) 试剂和溶液的配制

- 1、氢氧化钠标准溶液 (~0.15M) (分析纯)。
- 2、硫酸铜或硝酸铜溶液: 配制含铜(II) 5/克升左右的溶液, 然后加入几滴甲基橙溶液, 用稀NaOH溶液调至溶液颜色刚好呈黄色。
- 3、N-510萃取剂: (中国科学院上海有机所产品) 天津化学试剂厂生产。
- 4、200*溶剂煤油。

(二) 实验步骤

取10.00毫升有机相和配好的CuSO₄溶液于60毫升分液漏斗中, 振荡平衡, 稍静置分层, 放出水相, 用标准NaOH溶液滴定到水相呈黄色, 记下消耗的NaOH溶液体积, 再把此水相和有机相平衡, 第二次排出水相, 滴定, 如此重复操作, 直到平衡水相保持黄色不变。计算各次消耗NaOH溶液总体积, 按下式计算反式羟肟的浓度:

$$\text{反式羟肟浓度 (M)} = \frac{V_1 N_1}{V_2}$$

式中V₁和N₁分别表示所消耗NaOH溶液总体积和NaOH浓度, V₂为有机相体积。

实验结果和讨论

各种条件试验结果见表一、二、三。每一实验点均经二次重复, 每次重复实验误差均小于2%, 绝大部份小于1%, 表中所列数据为两次实验的平均值。

一、原始水相硫酸铜浓度试验结果 (见表一)

表一 O/A=1 平衡时间 5 分钟

原始水相 铜浓度 克/升	平衡次数及消耗NaOH(0.1727M)毫升数								消耗 NaOH 允量 (毫升)	反式羟 肟浓度 (M)	相对 误差 %
	1	2	3	4	5	6	7	8			
10	5.51	1.08	0.25	0.08	0.02	/	/	/	6.94	0.1198	0.7
7	5.12	1.31	0.26	0.08	0.06	/	/	/	6.83	0.1179	0.9
6	5.07	1.33	0.30	0.14	0.02	/	/	/	6.86	0.1187	0.3
5	5.29	1.33	0.20	0.09	0.03	/	/	/	6.94	0.1198	0.7
4	4.44	1.17	0.54	0.20	0.06	0.04	0.03	0.03	6.51	0.1124	

(0.1190为铜浓度5克/升以上反式羟肟浓度平均数)

平均0.1190M

二、萃取平衡时间试验结果(见表二)

表二 O/A = 1 [Cu]原始 = 5克/升

平衡的时间 (分)	平衡次数及消耗NaOH(0.1727N)毫升数							消耗 NaOH 允量 (毫升)	反式羟肪 浓度 (M)	相对 误差
	1	2	3	4	5	6	7			
05	3.82	1.56	0.81	0.36	0.20	0.06	0.03	6.84	0.1181	0.4%
1	4.23	1.51	0.71	0.24	0.10	0.03	0.03	6.85	0.1183	0.3%
2	4.39	1.70	0.51	0.15	0.06	0.04	/	6.85	0.1183	0.3%
3	4.68	1.50	0.47	0.15	0.10	0.03	/	6.93	0.1196	0.9%
5	4.74	1.47	0.41	0.18	0.04	0.03	/	6.87	0.1189	0.3%

平均 0.1186M

表一表二所用的有机相,是恩平铜矿已运转二个月左右的经5N H₂SO₄反萃取后约7% (7克N-510溶于93毫升200*溶剂煤油)有机相,溶液以O/A = 1相比反萃二次,再用水洗至水洗液PH>5,然后静置过夜处理得到。

表一结果表明,当原始铜溶液大于5克/升,相比O/A = 1时,所得结果基本一致,而且误差与原始水相CuSO₄浓度不呈规律性变化,我们认为,造成误差的主要原因是由于有机相难于精确量取所致,与原始水相浓度(CuSO₄)无关。当水相铜浓度小于5克/升时,由于最终平衡水相铜离子浓度小于1.1克/升,难于使有机相饱和,结果偏低。从有机相达到饱和的次数看,提高水相CuSO₄浓度并没有显著效果,反而由于铜离子较浓且颜色深,接近滴定终点时容易水解,从而造成滴定终点突变迟缓。因此,原始水相铜浓度以5克/升为好,终点突跃明显。

从表二结果来看,萃取平衡速度是快的,振荡时间2分钟,平衡5次已足够。

为了验证上述结果,我们采用同一有机相,与饱和容量法结果进行比较,饱和容量法是用含5.25克/升的铜,PH = 3.5CuSO₄溶液, O/A = 1,平衡时间5分钟条件下4级错流萃取,经分析证明平衡水相铜浓度不变后,有机相静置过夜,再以4NH₂SO₄溶液, O/A = 1,反萃三次,测得铜饱和容量为3.80克/升,折算成有机相中反式羟肪浓度为0.1206M,比中和法结果略为偏高。

三、中和法与紫外分光光度法对各种浓度的N-510测定结果比较(见表三)

为了进一步验证本法的可靠性,我们以中国科学院上海有机所N-510萃取剂,以浓硫酸处理(相比1:1),并用蒸馏水洗至中性的200*煤油配制成各种浓度(按N-510重量和200*煤油体积比计)的有机相进行分析测定。N-510经我们用紫

表三 [Cu⁺⁺] 原始 = 5 克/升 平衡时间 2 分钟

N510 濃度 (重/体) %	相 比 O/A	耗 0.1727M NaOH 毫升数	本法测定 反式羟肟 濃度(M)	按紫外分光光 度法換算成 反式羟肟濃度 (M)	誤差 %
20	1/3	18.11	0.3127	0.3196	-2.21
15	1/2	13.62	0.2351	0.2396	-1.91
10	1/1.5	9.07	0.1566	0.1598	-2.04
7.5	1/1	6.81	0.1176	0.1198	-1.87

注:反式羟肟濃度換算公式: $\frac{52\% \times N510 \text{重量(克)}/\text{升}}{325.4}$

外分光光度法测定,其反式羟肟含量为52%。表三列出本法测定和依紫外分光光度测得数据所换算出的结果,换算过程近似将纯羟肟试剂密度算作为1。

为了适应高浓度羟肟铜萃取剂对所萃铜量的要求,我们采用增大水相相比的办法,而不是提高原始CuSO₄溶液浓度的办法,目的是使原始CuSO₄溶液用甲基橙指示PH时,终点容易辨认。我们的实验表明,控制最终平衡水相铜离子浓度为1克/升左右是可行的。

由表三结果可见,本法与紫外分光光度法分析结果所推算的数值比较,偏低2%左右,偏低的原因,主要是由于紫外分光光度法的分析结果包括了微量未转化羟肟的中间体羟酮所致,因此结果是相当满意的。

四、通过上述试验结果表明,利用甲基橙为指示剂,用标准氢氧化钠溶液滴定反式羟肟饱和萃取铜时放出的氢离子,从而间接测定煤油中反式羟肟的含量的方法是有效的。这种方法与紫外分光光度法、薄层层析分离——红外光谱测定法、电位法比较,具有分析仪器简单、操作方便的特点。同时,本法滴定终点容易掌握,分析误差与上述方法相近,一般相对误差小于2%。

与饱和容量法比较,本法能克服饱和容量法由于有机相夹带微量高浓度铜水相而造成分析误差大、精密度差、结果偏高的缺点,同时也克服饱和容量法为了使两相较好分层而需要长时间放置所造成分析周期长的缺点。

由于时间匆促,未能与各种分析方法进行严密的对照,本法是否可行,有待今后在生产实践中进一步验证。

参 考 文 献

- [1] A. W. Ashbrook: Anal Chim Acta 58(1)15-21 (1972)。
- [2] A. W. Ashbrook: J of Chromatography 105(1) 141-150 (1975)。
- [3] Б. Н. Ласкорин И В. А. Семенов. Открытия Изобретения Промышленные ОбрАзцы ТОВАРНЫЕ ЗНАКИ. 8. 137. (№. 33081) (1972)。