

[文章编号] 1004- 0609(2001) 05- 0941- 04

铝酸钠溶液中氧化铝的自动快速分析^①

张 磊, 陈晓青

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 采用流动注射微量滴定分析方法, 通过铝酸钠溶液分析仪, 研究了以磺基水杨酸(SAL)为滴定剂、NaF 为络合剂及酚酞为指示剂时, 自动分析铝酸钠溶液中氧化铝含量的方法。探讨了滴定剂浓度、采样体积、管道内径及长度、共存元素的影响, 推测了 NaF 与 SAL-Al(OH)₃ 的络合比例。

[关键词] 流动注射微量滴定; 铝酸钠; 氧化铝; 自动分析

[中图分类号] O 652.9

[文献标识码] A

铝酸钠溶液是氧化铝生产过程中重要的中间产品之一。随着氧化铝生产过程朝着自动化方向发展, 作为控制氧化铝生产过程重要技术指标的铝酸钠主要成分——苛性碱、氧化铝、碳酸碱的含量的自动分析已成为工业生产中亟待解决的问题。而目前国内仍普遍采用手工化学分析的方法^[1]。

谭爱民等^[2]将传统滴定分析原理与流动注射分析仪器相结合, 提出了新的自动微量滴定分析方法, 并结合双波长检测实现了快速测定铝酸钠溶液中的苛性碱^[3]。陈秋影等^[4]在此基础上, 采用两次滴定并差减的方法实现了苛性碱、全碱的快速分析。谭爱民等^[5, 6]利用 FIA 滴定技术测定铝酸钠溶液中的苛性碱、碳酸碱和全碱, 取得了较好的效果^[5, 6]。文献[7~ 9]报导了几种自动滴定的方法。但是由于铝酸钠溶液具有碱度高、粘度大、铝易产生沉淀等特性, 以及流动注射分析和仪器设备条件的局限性, 上述报道的方法均未在生产实际中得到应用。

本文针对铝酸钠溶液主要成分快速自动分析这一国内各大铝厂急需解决的难题, 采用流动注射微量滴定的方法, 在铝酸钠溶液分析仪上, 实现了氧化铝、苛性碱、碳酸碱、全碱的快速自动分析, 分析一个样品只需 2~ 3 min, 该仪器已在国内三个大型铝厂投入使用, 效果反映良好。

1 测定方法

1.1 铝酸钠溶液中氧化铝测定的化学体系

在本实验中采用磺基水杨酸溶液为滴定剂, 酚

酞为指示剂, 可测出 $N_k + 1/2 N_c$ (其中, N_k 代表苛性碱的含量, 以 Na_2O 计; N_c 代表碳酸碱的含量, 以 Na_2O 计)。此时停止滴定, 加入 NaF, 使 SAL-Al(OH)₃ 中的铝变成更稳定的 $NaAlF_6$, 同时释放出与 Al 相当量的 OH^- , 使溶液的 pH 值升高, 酚酞变为红色, 继续用磺基水杨酸溶液滴定释放出的 OH^- , 通过计算可得 Al_2O_3 的量。

由于酚酞变色范围为 pH= 8.0~ 9.8, 所以只能检测到苛性碱和 1/2 碳酸碱及与氧化铝相当量的 OH^- , 因为碳酸碱在 pH8.0 只能被滴定成碳酸氢碱。

1.2 滴定过程曲线

滴定过程中吸光度随滴定剂体积变化的情况如图 1 所示。

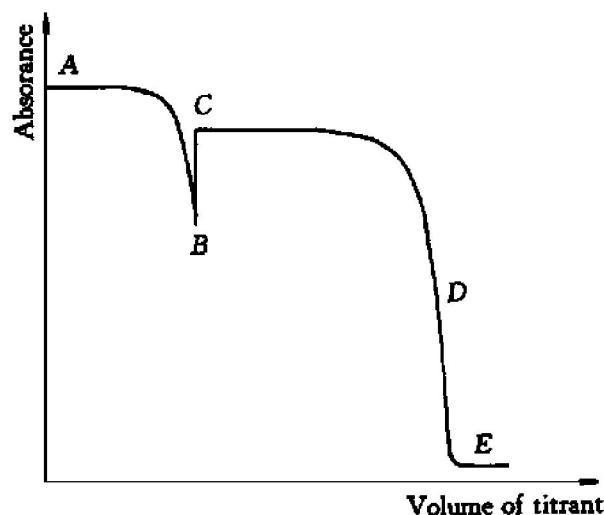


图 1 滴定过程中吸光度变化图

Fig. 1 Absorbance change during typical titration

① [收稿日期] 2001- 03- 13; [修订日期] 2001- 05- 10

[作者简介] 张 磊(1977-), 男, 硕士研究生。

图 1 中 AB 段为滴定苛性碱和 $1/2$ 碳酸碱(体积记为 V_1)， B 点为滴定终点，溶液由红色变为无色。此时加入 NaF 饱和溶液，溶液由无色变为红色。 BE 段为滴定 Al 释放出的 OH^- ， D 点为滴定终点， C 点溶液为红色， E 点溶液为无色，以 BD 两点间的体积差计算铝的浓度(体积记为 V_{ao})。

2 实验

2.1 仪器及试剂

铝酸钠溶液分析仪(湖南力合科技发展有限公司);

氢氧化钠溶液: 200 g/L(以 Na_2O 计);

碳酸钠溶液: 50 g/L(以 Na_2O 计);

铝酸钠标准溶液: 苛性碱浓度 100 g/L, 碳酸碱浓度 20 g/L, 氧化铝浓度 100 g/L(以 Al_2O_3 计);

磺基水杨酸(SAL): 0.18 mol/L;

磺基水杨酸二钠($\text{Na}_2(\text{SAL})$): 0.05 mol/L;

氟化钠饱和溶液;

酚酞: 1% 的 60% 乙醇溶液;

以上试剂均为分析纯, 水为蒸馏水。

2.2 流路系统及分析流程图

本文采用的流路连接系统见图 2, 分析流程如图 3 所示。

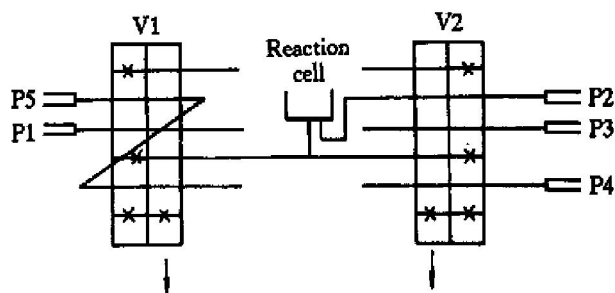


图 2 阀的连接图

Fig. 2 Connection of valves

(P1 is used to suck phenolphthalein and water,

P2 is used to suck waste solution,

P3 is used to suck titrant (SAL),

P4 is used to suck complexing agent (NaF),

P5 is used to suck sample)

3 结果与讨论

3.1 光电检测元件的选择

本实验采用发光二极管和光敏二极管检测滴定过程中颜色的变化。发光二极管颜色的选择对检测

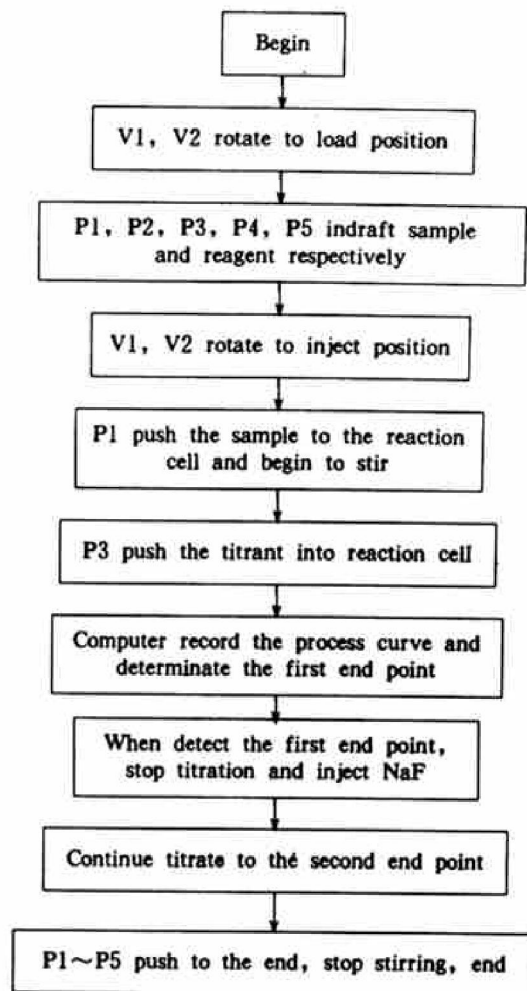


图 3 氧化铝自动分析流程图

Fig. 3 Flow chart of automatic analysis of alumina

反应池内溶液颜色的变化至关重要。由于酚酞碱式为红色，酚酞酸式为无色，所以选择绿色的发光二极管为检测的发光光源。

3.2 滴定剂浓度与采样体积的选择

由于本法是基于滴定反应，根据样品浓度、采样体积、滴定剂浓度、反应池体积(13 mL)之间的关系，确定检测时采样环体积为 50 μL ，滴定剂浓度为 0.18 mol/L。

3.3 管道内径、长度的选择

由于铝酸钠溶液的碱度高、粘度大，其中的 Na_2CO_3 晶体易析出，所以采样品的管路采用内径为 0.7 mm 的聚四氟乙烯管，排废液管路的流量大，也采用内径为 0.7 mm 的聚四氟乙烯管，其他管路采用内径为 0.5 mm 的聚四氟乙烯管。由于从理论上说反应管道长度对测定无影响，反应管只起到输送溶液的作用，各连接管的长度应尽量短，其长度分别为：80, 45, 45, 45, 30, 30, 26, 25, 25, 22,

22, 8 cm。

3.4 共存组分的影响

生产实际中铝酸钠溶液通常含有 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , S^{2-} , 含量分别约为 0~ 5, 0~ 5, 0~ 4, 0~ 6 g/L。为了考察它们对测定的影响, 本文取 30 mL 铝酸钠标准溶液, 其中 Al_2O_3 理论含量为 90 g/L, 分别加入不同量的 CaCl_2 , Na_2S , Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 , 用手工法和本法分别测出 Al_2O_3 的含量。按照两种方法绝对误差 ≤ 1.5 g/L 的标准, 结果表明铝酸钠溶液中的 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , S^{2-} 含量分别在 5, 7.2, 5, 4 g/L 范围内时不干扰 Al_2O_3 的分析测定。

3.5 线性情况

配制一系列不同 Al_2O_3 含量的标准溶液进行测定, 考察方法线性, 结果如表 1 所示。数据处理后得到: 校正方程 $Y = -48.2994 + 8.81X$, 相关系数 $r = 0.9998$ 。其中 $X = \rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$; $Y = V(\text{Titrant})$; 线性范围为 15~ 160 g/L Al_2O_3 。

表 1 Al_2O_3 的线性数据表

Table 1 Linearity of Al_2O_3

No.	$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ $/(g \cdot L^{-1})$	$V(\text{NaOH})$ $/\text{mL}$	$V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ $/\text{mL}$	$V(\text{Titrant})$ $/\mu\text{L}$
1	20	20	8	131, 121
2	30	17.5	6	210, 213
3	40	15	4	301, 307
4	50	12.5	2	394, 397
5	60	10	0	495, 479
6	80	5	0	659, 659
7	100	0	0	826, 828

3.6 样品分析结果

3.6.1 校正曲线的制作

在测定范围内选取 3 个氧化铝的含量具有明显浓度差异的实际样品, 利用铝厂现行的分析方法, 测定出氧化铝的浓度, 输入分析仪。利用分析仪对上述 3 个样品进行测试, 可得 3 个样品中氧化铝浓度所对应的滴定剂消耗的体积。

以氧化铝浓度为横坐标, 以滴定剂消耗的体积为纵坐标, 可做出实际样品分析的校正曲线。在测定时, 分析仪测出待测样品消耗的滴定剂体积, 然后在校正曲线上求出对应的浓度。

3.6.2 实际样品分析结果

实际样品的分析结果见表 2。

由表 2 数据可知, 本法与现行手工化学分析结果相近, 完全可满足生产实际的要求。

表 2 样品分析结果对照表

Table 2 Results of sample analysis

No.	Concentration of $\text{Al}_2\text{O}_3/(g \cdot L^{-1})$		Relative error/%
	By this method	By chemical method	
1	159.98	158.88	0.7
2	97.41	98.79	-1.4
3	165.78	166.82	-0.6
4	79.55	78.94	0.8
5	73.57	73.19	0.5
6	76.56	76.48	0.1
7	65.05	65.02	0.04

3.7 关于 NaF 与 SAL-Al(OH)₃ 反应比例的探讨

实验发现 NaF 与 SAL-Al(OH)₃ 反应, 置换出 OH^- 的反应并不完全, 滴定被 NaF 置换出的 OH^- 所消耗的滴定剂体积明显小于理论计算的体积, 但是并不影响测铝的线性关系, 可见该反应是按照一定比例进行的。为了得到这一比例系数, 进行了如下实验。

配制 5 个样品, 固定 NaOH 和 Na_2CO_3 的浓度, 氧化铝的浓度分别为 20, 40, 60, 80, 100 g/L。用分析仪测定, 记录图 1 滴定曲线中的 V_1 及 V_{ao} , 数据如表 3 所示。

表 3 不同铝浓度情况下 NaF 与 SAL-Al(OH)₃ 的反应比例系数

Table 3 Coefficient of reaction of NaF and SAL-Al(OH)₃ under different concentrations of alumina

Conc. of $\text{Al}_2\text{O}_3/(g \cdot L^{-1})$	V_1 $/\mu\text{L}$	V_{ao} $/\mu\text{L}$	ΔV_1 $/\mu\text{L}$	ΔV_{ao} $/\mu\text{L}$	$\Delta V_1 / \Delta V_{ao}$
20	225	317	—	—	—
40	332	487	107	170	1.59
60	429	660	97	173	1.78
80	530	835	101	175	1.73
100	630	1008	100	173	1.73

由表 3 可知, ΔV_1 的平均值为 101.25 μL , ΔV_{ao} 的平均值为 172.75 μL , 可认为它们是一个定值。 ΔV_1 代表每增加 20 g/L 氧化铝, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离解出一个 OH^- 消耗的滴定剂体积的增量; ΔV_{ao} 代表每增加 20 g/L 氧化铝, SAL-Al(OH)₃ 与 NaF 反应离解出的 OH^- 消耗的滴定剂体积的量。由此可计算出 $\Delta V_{ao} / \Delta V_1$ 平均为 1.7, 即 NaF 与 SAL-Al(OH)₃ 的反应比例是一个 SAL-Al(OH)₃ 释放出

1.7个 OH^- 。改变全碱、碳酸碱的量, 进行 9 次上述实验, 计算出的比例系数在 1.58~ 1.82 之间。

致谢

在铝酸钠溶液分析仪的研制过程中得到了贵阳铝厂氧化铝分厂化验室和山东铝厂氧化铝分厂化验室的大力支持, 并对分析仪提出了宝贵的意见和建议。

[REFERENCES]

- [1] Editorial Staff of Collection of Nonferrous Metals Industrial Analysis(《有色金属工业分析丛书》编委会). Metallurgical Analysis for Light Metals(轻金属分析) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992. 40.
- [2] TAN Aimin(谭爱民), MA Wanpei(马万培), XU Yachun(许亚春). 一种自动微量滴定新方法 [J]. Fenxi Huaxue(分析化学), 1994, 22: 482.
- [3] TAN Aimin, XIAO Carlin. Direct determination of caustic hydroxide by a micro-titration method with dual-wavelength photometric end-point detection [J]. Anal

Chim Acta, 1997, 341: 297.

- [4] CHEN Qiu-ying(陈秋影), ZHANG Zhi-jun(张志军), MAO An-zhang(毛暗章). 铝酸钠溶液中苛性碱、全碱的自动分析 [J]. Fenxi Shiyanshi(分析试验室), 1996, 15(6): 42.
- [5] TAN Aimin, ZHANG Lei, XIAO Carlin. Simultaneous and automatic determination of hydroxide and carbonate in aluminate solutions by a micro-titration method [J]. Anal Chim Acta, 1999, 388: 219.
- [6] ZHANG Xin-ying(张心英), TAN Aimin(谭爱民), TAO Zhi-yong(陶芝勇). 苛性碱、碳酸碱和全碱的同时流动注射分析 [J]. Fenxi Huaxue(分析化学), 2000, 28(3): 303.
- [7] HUANG J, LIU H, TAN A, et al. A dual-wavelength light-emitting diode base detector for flow-injection analysis process analysers [J]. Talanta, 1992, 39: 589.
- [8] TAN A, XIAO C. An automatic back titration method for microchemical analysis [J]. Talanta, 1997, 44: 967.
- [9] TAN A, XIAO C. An automatic photometric method with high precision by gradually diluting a sample [J]. Talanta, 1997, 44: 2081.

Automatic determination of alumina in sodium aluminate solutions by micro-flow injection titration

ZHANG Lei, CHEN Xiao-qing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] Automatic determination of alumina in sodium aluminate solutions was realized by micro-flow injection titration. Sodium fluoride was used as complexing agent for alumina and releasing the corresponding hydroxide ion to alumina, phenolphthalein was used as the corresponding indicator for the determination of the corresponding hydroxide ion to alumina, sulfosalicylic acid was the titrant for the corresponding hydroxide ion to alumina, caustic hydroxide, and 1/2 sodium carbonate.

[Key words] micro-flow injection titration; aluminate; alumina; automatic analysis

(编辑 袁赛前)