

文章编号: 0254-5357(2009)01-0075-02

酒石酸异构体对 EDTA 间接滴定法测定矿石中三氧化二铝的影响

杨载明, 唐晓玲
(遵义市矿产品质量监督检验站, 贵州 遵义 563000)

摘要: 应用 EDTA 间接滴定法测定铝土矿、高岭土、黏土等矿石中的三氧化二铝, 试验了不同种类的酒石酸掩蔽剂对三氧化二铝测定结果的影响。建议选择左旋体或右旋体酒石酸作掩蔽剂, 尽量不要选择内消旋体酒石酸, 更不能选择外消旋体酒石酸。采用酒石酸钾钠作掩蔽剂, 三氧化二铝的测定结果良好, 方法快速、简便。

关键词: 酒石酸; 异构体; 酒石酸钾钠; 三氧化二铝; EDTA 间接滴定法; 矿石

中图分类号: O655.2; O614.31 文献标识码: B

Effect of Tartaric Acid Isomers on EDTA-Indirect Titrimetric Determination of Aluminum Oxide in Ore

YANG Zai-ming, TANG Xiao-ling
(Zunyi Mineral Quality Monitoring and Inspection Station, Zunyi 563000, China)

Abstract: A method for the determination of Al₂O₃ in bauxite, kaoline and clay minerals by EDTA-indirect titrimetry is proposed. The effect of different kinds of tartaric acids as masking agents on determination of Al₂O₃ was tested. From the experimental results, it suggested that the dextro-isomer and laevo-isomer tartaric acids can be used as masking agents instead of mesomeride tartaric acid and especially raceme tartaric acid. The analytical results of Al₂O₃ were satisfactory when seignette salt was used as masking agent. The method provides the advantages of more efficiency and simple operation.

Key words: tartaric acid; isomer; seignette salt; aluminum oxide; EDTA-indirect titrimetry; ore

在铝土矿、高岭土、黏土的日常分析中, Al₂O₃ 的 EDTA 滴定方法有两种, 即间接滴定法和氟化钠(钾)取代法。间接滴定法^[1]是在含 Al 的溶液中加入过量的 EDTA, 调节 pH 为 5.9, 将溶液煮沸使 Al 完全络合, 选用适宜的指示剂, 然后用其他金属盐回滴过量的 EDTA, 从而得出 Al₂O₃ 量; 氟化钠(钾)取代法^[2-5]即在测定 Al 的溶液中, 先加 EDTA 与溶液中金属离子络合, 再加氟化钠(钾)取代 Al-EDTA 络合物中的 EDTA, 然后用锌盐(或铜盐或铅盐)滴定释出的 EDTA, 以求得 Al₂O₃ 的含量, 这种方法选择性较高, 但流程较长。

在间接滴定法中, 溶液中的 Fe、Ti 干扰测定。对于 Fe 的干扰, 通常不采用分离的方法, 而是先滴定 Al、Fe 含量, 再另取溶液测定 Fe 量, 然后相减得 Al 量; 对于 Ti 的干扰, 常采用直接掩蔽的方法。目前用来掩蔽 Ti 的掩蔽剂有苯四酰苯胺(钼试剂)、磷酸盐、乳酸以及酒石酸^[6]等。相比于氟盐取代法, 酒石酸掩蔽法具有快速、简便的特点。酒石酸存在 3 种异构体, 即右旋体酒石酸、左旋体酒石酸和内消旋酒石酸^[7-8]。本文考察了不同种类的酒石酸对 EDTA 间接滴定法测定 Al₂O₃ 的影响, 试验了酒石酸钾钠作为掩蔽剂测定 Al₂O₃ 的可行性。

1 酒石酸的物理性质

酒石酸能与多种金属离子形成络合物。酒石酸分子中有两个手性碳原子, 存在右旋体酒石酸、左旋体酒石酸和内

消旋体酒石酸 3 种立体异构体。工业产品中还存在一种酒石酸, 即外消旋体酒石酸^[9], 实际为左旋体酒石酸和右旋体酒石酸的化合物或混合物(结晶时温度高于 27℃, 得到外消旋化合物; 温度低于 27℃时, 得到外消旋混合物^[7]), 并不是另一种酒石酸异构体形式。

4 种酒石酸的一般物理性质见表 1。左旋体酒石酸、右旋体酒石酸的溶解度最大且相当, 内消旋体酒石酸次之, 外消旋体酒石酸最小。

表 1 酒石酸的物理性质^[7]
Table 1 Physical characteristics of tartaric acids^[7]

| 酒石酸 | 熔点/℃ | 比旋光度 (25% 水溶液) | 溶解度/ (g/100 g 水) | 密度/ (g·cm ⁻³) | pKa ₁ | pKa ₂ |
|---------|------|-------------------|---------------------|------------------------------|------------------|------------------|
| 右旋体酒石酸 | 170 | +12° | 139 | 1.760 | 2.93 | 4.23 |
| 左旋体酒石酸 | 170 | -12° | 139 | 1.760 | 2.93 | 4.23 |
| 内消旋体酒石酸 | 140 | 不旋光 | 125 | 1.667 | 3.11 | 4.80 |
| 外消旋体酒石酸 | 206 | 不旋光 | 20.6 | 1.680 | 2.96 | 4.24 |

2 实验部分

2.1 酒石酸溶解度试验

各种酒石酸的溶解度不同。从天津、上海、成都等地厂家订购了 3 种不同异构体的酒石酸产品, 并与酒石酸钾钠一起进行溶解度试验。从表 2 看出, 在室温较低(15℃)的情况下, 外消旋体酒石酸和内消旋体酒石酸的溶解度并不

收稿日期: 2008-06-04; 修订日期: 2008-08-02
作者简介: 杨载明(1972-), 男, 贵州遵义市人, 工程师, 从事化学分析及仪器分析工作。E-mail: yzm1972@163.com。

理想,即使是在常温(25℃)下,外消旋体酒石酸的溶解度也达不到理想数值。

表2 酒石酸和酒石酸钾钠溶解度试验
Table 2 Solubility tests of tartaric acid and potassium sodium tartrate

| 酒石酸 | 配制浓度 $\rho_B/(g \cdot L^{-1})$ | 3天后晶体析出情况 | |
|---------|-----------------------------------|-----------|--------|
| | | 室温 25℃ | 室温 15℃ |
| 左旋体酒石酸 | 200 | 无晶体析出 | 无晶体析出 |
| 内消旋体酒石酸 | 200 | 无晶体析出 | 少量晶体析出 |
| 外消旋体酒石酸 | 200 | 少量晶体析出 | 大量晶体析出 |
| 酒石酸钾钠 | 200 | 无晶体析出 | 无晶体析出 |

2.2 不同酒石酸对铝测定的影响

取分离SiO₂后的滤液,分别加入不同的酒石酸溶液(浓度均为200 g/L)10 mL掩蔽Ti(2 g酒石酸可掩蔽10 mg以下TiO₂;因外消旋体酒石酸在冷却后会有大量晶体析出,

表3 不同酒石酸对不同铝量测定的影响^①
Table 3 Effect of tartaric acids on different content of Al determination

| 标准物质 编号 | 标准值 | 左旋体酒石酸 | | | 右旋体酒石酸 | | | 内消旋体酒石酸 | | | 外消旋体酒石酸 | | | $w(Al_2O_3)/\%$ |
|---------------|-------|--------|------|-------|--------|------|-------|---------|------|------|---------|------|------|-----------------|
| | | 测定值 | Yc/% | RD/% | 测定值 | Yc/% | RD/% | 测定值 | Yc/% | RD/% | 测定值 | Yc/% | RD/% | |
| GBW 07182 | 75.13 | 75.43 | 0.67 | -0.20 | 75.49 | 0.67 | -0.24 | 74.41 | 0.67 | 0.48 | 73.59 | 0.68 | 1.04 | |
| GBW 07177 | 71.06 | 71.33 | 0.73 | -0.19 | 71.36 | 0.73 | -0.21 | 70.56 | 0.73 | 0.35 | 69.51 | 0.74 | 1.10 | |
| GBW(E) 070036 | 69.74 | 69.51 | 0.75 | 0.17 | 69.45 | 0.75 | 0.21 | 69.01 | 0.75 | 0.53 | 68.02 | 0.76 | 1.25 | |
| | 63.17 | 62.95 | 0.86 | 0.17 | 62.97 | 0.86 | 0.16 | 62.54 | 0.86 | 0.50 | 61.77 | 0.87 | 1.12 | |
| GBW 07178 | 54.94 | 54.80 | 1.01 | 0.13 | 54.78 | 1.01 | 0.15 | 54.46 | 1.01 | 0.44 | 53.83 | 1.02 | 1.02 | |
| GBW 07180 | 42.97 | 43.15 | 1.28 | -0.21 | 43.17 | 1.28 | -0.23 | 42.64 | 1.28 | 0.39 | 42.54 | 1.28 | 0.50 | |
| GBW(E) 070025 | 38.21 | 38.46 | 1.41 | -0.33 | 38.40 | 1.41 | -0.25 | 37.94 | 1.42 | 0.35 | 37.99 | 1.41 | 0.29 | |

① Yc—分析试样中某组分的相对偏差允许限,依据DZ/T 0130.3—2006^[10]; RD—相对偏差。以下表格表注同。

2.4 酒石酸钾钠对铝测定的影响

在以往的方法中,未见采用酒石酸钾钠作掩蔽剂。酒石酸钾钠的溶解度很大,为获得相近浓度的酒石酸根,本文将酒石酸钾钠配制浓度为400 g/L的溶液,其余按2.2节方法操作。从表4结果看出,采用酒石酸钾钠作掩蔽剂,Al₂O₃的测定结果良好。

表4 酒石酸钾钠对铝测定的影响
Table 4 Effect of potassium sodium tartrate on Al determination

| 标准物质 编号 | Yc/% | $w(Al_2O_3)/\%$ | | RD/% |
|---------------|------|-----------------|-------|-------|
| | | 标准值 | 测定值 | |
| GBW 07182 | 0.67 | 75.13 | 75.41 | -0.19 |
| GBW 07177 | 0.73 | 71.06 | 71.23 | -0.12 |
| GBW(E) 070036 | 0.75 | 69.74 | 69.60 | 0.10 |
| GBW 07179 | 0.86 | 63.17 | 62.95 | 0.17 |

3 结语

在用酒石酸掩蔽钛的方法测定铝土矿、高岭土、黏土矿中的Al₂O₃时,不同的酒石酸类型将对测定结果产生不同的影响。为保证测定质量,应该选择左旋体或右旋体酒石酸,尽量不要选择内消旋体酒石酸,更不能选择外消旋体酒石酸。采用酒石酸钾钠作掩蔽剂,测定同样快速简便。

目前市面上酒石酸生产厂家多,品种全,产品标签上也未标识为何种类型的酒石酸,实验室应如何选择适宜的产

因此使用时将其加热溶解后使用),再加入定量过量的EDTA标准溶液同时络合Fe、Al。然后在pH=5.9的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中,以二甲酚橙为指示剂,铅标准溶液滴定过剩的EDTA,求出Fe、Al含量,再减去Fe量,以此求得Al₂O₃量。从表3看出,加入左旋体酒石酸和右旋体酒石酸均能获得满意的测定结果;但加入内消旋体酒石酸和外消旋体酒石酸,测定结果严重偏低(依据DZ/T 0130.3—2006^[10])。

2.3 酒石酸对不同铝量测定的影响

考察了酒石酸对不同Al量测定的影响,方法同2.2节。从表3结果看出,左旋体酒石酸和右旋体酒石酸对测定低含量Al的结果较好,但随着Al量的增高,测定结果偏低越来越严重;内消旋体酒石酸尚可达到质量要求,但存在系统偏低的情况;对于外消旋体酒石酸,当Al₂O₃量>50%时,依据DZ/T 0130.3—2006^[10],测定质量已达不到要求。

品呢?这可以根据酒石酸的溶解度性质,分别配制200 g/L的溶液,放置数天后,如果有晶体析出的,则不能选用;反之则可放心使用。

4 参考文献

[1] 地质矿产部科学技术司实验管理处.岩石和矿石分析规程(第三分册)[S].西安:陕西科学技术出版社,1993:320-328.
[2] GB/T 3257.1—1999,铝土矿石化学分析方法 EDTA 滴定法测定氧化铝量[S].
[3] 周尚元,肖伟.铝镁碳砖中三氧化二铝的测定[J].湖南冶金,2003,31(1):15,44-45.
[4] 北京矿冶研究总院分析室.矿石及有色金属分析手册[M].北京:冶金工业出版社,1990:119.
[5] 王肇中,冯先进.硅铈中三氧化二铝的滴定法测定[J].冶金分析,2001,21(1):51-52.
[6] 岩石矿物分析编写组.岩石矿物分析[M].3版.北京:地质出版社,1991:73.
[7] 陈光旭.有机化学(二)[M].北京:北京师范大学出版社,1999:2-4.
[8] [美]Sheila R Buxton, Stanley M Roberts.有机立体化学导论[M].宋毛平,译.北京:化学工业出版社,2006:19-34.
[9] 周公度,段连运.结构化学基础[M].2版.北京:北京大学出版社,1995:203-206.
[10] DZ/T 0130.3—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范;岩石矿物样品化学成分分析[S].