

# 自动电位滴定法测定化肥硫酸铵中游离酸含量方法研究改进

张俊龙

云南文山铝业有限公司 云南 文山 663000

**[摘要]**对自动电位滴定法测定化肥硫酸铵中游离酸含量的方法进行了研究改进。以国标法为对照,优化的条件为:把人工滴定改为仪器自动滴定,利用SET模式,人工设定pH,利用氢氧化钠标准溶液,把滴定终点pH设定为5.5,加液速度为max. ml/min,最小加液体积为0.01ml,搅拌速度 $10\text{r}\cdot\text{s}^{-1}$ ,等待时间1分钟。该方法用于氨法脱硫副产品硫酸铵中游离酸的分析,快速,数据准确、可靠,相对标准偏差(n=5)在0.1%-0.42%之间,测定值与手工滴定值相符,减小了人工滴定微量弱酸时颜色变化不明显,终点不易判断而出现的误差。

**[关键词]**电位滴定法; 硫酸铵产品; 游离酸

**【DOI】**10.12252/j.issn.2096-6261.2021.12.326

氨法脱硫工艺以工业合成氨为原料,回收烟气中的 $\text{SO}_2$ ,保护环境的同时还生产具有高肥效的硫酸铵副产品。硫酸铵中杂质含量是衡量产品质量的重要指标;游离酸的主要来源是硫的氧化物与水反应生成的亚硫酸、硫酸等,其含量对产品质量影响较大。国家标准或行业标准采用化学分析方法对游离酸进行分析,过程繁琐。前人利用精密酸度计,人工滴定分析游离酸;本方法采用瑞士万通自动电位滴定仪进行分析,设定固定pH值,通过酸碱滴定,测定公司生产硫酸铵中游离酸含量,滴定体积精确到0.001ml,通过与国标法对比,结果准确、可靠,此方法解决了在游离酸很低的情况下,指示剂变色不明显的缺点,可满足游离酸含量分析需要。

## 1 测定原理

选用适当的指示电极和参比电极与被测溶液组成一个工作电池,随着滴定剂的加入,由于发生化学反应,被测离子的浓度不断发生变化,因而指示电极的电位随之变化,引起pH值的变化找到滴定终点。采用自动电位滴定分析仪测定硫

酸铵中的游离酸,本质上是酸碱滴定。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器及试剂

848型自动电位滴定仪器(瑞士万通); 6.0262.100 复合pH电极;

氢氧化钠标准溶液0.1000mol/L;

标准PH缓冲液(pH4.14, pH6.86)

pH为5.5的分析用水 取1000ml水,加入盐酸或氢氧化钠,用电位滴定仪调节pH至5.5。

### 2.2 试验方法

硫酸铵中游离酸本质上是氢离子,用氢氧化钠标准溶液作为滴定剂,pH复合电极作指示电极,采用SET模式,设定终点pH5.5,自动指示终点。

主要化学反应: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

试验过程为:连接自动电位滴定装置,用pH4.14, pH6.86的标准缓冲溶液校验设备,使之达到精确稳定的工作条件。准确称取硫酸铵样品10g,精确至0.01g,置于100ml塑

表1 滴定条件对分析结果的影响

样号	自动寻找突跃点 测定值 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	人工设定PH 测定值 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	国标法测定值 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$
031101	0.0138	0.0122	0.0123
	0.0142	0.0123	0.0124
	0.0140	0.0123	0.0124
	0.0136	0.0125	0.0122
031201	0.0311	0.0283	0.0285
	0.0305	0.0288	0.0286
	0.0315	0.0287	0.0288
	0.0296	0.0286	0.0288

表2 准确度试验

样号	本法测定值 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	手工测定值 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	相对误差/%
031301	0.2050	0.2030	0.98
031302	0.0855	0.0856	0.35
031303	0.0645	0.0644	0.16
031304	0.0146	0.0145	0.68
031401	0.0352	0.0353	0.28
031402	0.3400	0.3420	0.59
031403	0.0955	0.0958	0.31
031404	0.1280	0.1270	0.78

表3 重现性与精密度试验结果 (n=5)

样号	测定次数	本法测定值 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	平均值 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	精密度/%
031608	1	0.0653	0.0655	0.33
	2	0.0654		0.15
	3	0.0658		0.42
	4	0.0656		0.12
	5	0.0654		0.18

料滴定杯中,加入50ml pH为5.5的分析用水,置于滴定仪转盘上。设定好仪器主要参数即可开始分析。计算公式为:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)(\%) = 0.1 * e_{p1} * 4.9 / 10.0$$

其中 $e_{p1}$ 指到达滴定终点时消耗氢氧化钠体积,10.0为称取样品质量,其余为换算系数。

### 2.3 滴定终点的方法选择

瑞士万通848型自动电位滴定仪器可采用电位突跃自动寻找终点法和人工设定终点pH法,在同等条件下,考察了两种方法对样品测定的影响,并与手工测定结果进行对照,结果见表1。

由表1可知,在不考虑滴定误差时,仪器模式选择为自动寻找突跃点,测定结果偏高,选择人工设定pH时,测定结果与国标法测定值相吻合,因此选择人工设定终点pH法。

### 2.4 方法的准确度试验

按试验方法取本厂8个生产样品,在同等试验条件下,采用人工设定终点pH法及手工滴定法测定,并将两种方法测定结果进行对照,计算相对误差,结果见表2。

由表2可知,8个样品的本法测定结果与手工法测定结果相对误差均小于1%,证明此方法的准确度可靠。

### 2.5 方法的重现性与精密度试验

按试验方法取本厂一个生产样品,在同等试验条件下,采用人工设定终点pH法及国标法滴定法测定,并将两种方法测定结果进行对照,计算平均值和精密度,结果见表3。

由表3数据可知,5次试验平均值0.0655%,精密度在0.12%~0.42%之间,重现性良好,为证明该方法分析稳定性较好,可用于硫酸铵常规分析。

## 3 结论

3.1称取10.0g样品,加入pH为5.5的分析用水,置于自动滴定仪上,使用0.1000mol/L的氢氧化钠标液作为滴定剂,可以准确的分析出游离酸结果。

3.2经过多次验证,本方法准确度精密度高,仪器分析稳定性好,能够解决化学法分析游离酸调配试剂用水时速度缓慢,滴定颜色变化不明显的缺陷,分析效率大大提高。

## 参考文献

- [1] 马兵兵. 电位滴定法测定石灰中有效钙含量[J]. 理化检验-化学分析, 2013, 49(2): 205-207.
- [2] 张锦柱. 分析化学简明教程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006. 8
- [3] GB/T 35-99, 中华人民共和国国家标准-硫酸铵[S].