

文章编号: 1003-1480 (2008) 03-0048-04

烟火药剂中钛含量测定方法的研究

肖焕新, 吴俊逸, 商杰, 严春

(北海出入境检验检疫局, 广西 北海, 536000)

摘 要: 对烟火药剂中钛含量的测定进行了研究, 确定了测定方法。烟火药剂试料经过预处理后, 经稀硝酸充分溶解、过滤后再用盐酸溶解滤渣, 将钛离子与其它影响测定的金属离子分离; 过滤后, 用氯酸钾把三价钛离子全部氧化成四价钛离子, 然后用 EDTA 络合滴定法测定出钛含量。实验表明: 本研究提出的方法准确, 其回收率为 98.18% ~ 99.91%, 完全满足烟火药剂中钛含量的测定要求。

关键词: 烟火药剂; 钛; 含量; 络合滴定

中图分类号: TQ560.72 文献标识码: A

Research on the Method of Determining Titanium Content in Pyrotechnic Composition

XIAO Huan-xin, WU Jun-yi, SHANG Jie, YAN Chun

(Beihai Exit-Entry Inspection and Quarantine Bureau, Beihai, 536000)

Abstract: The method determination of titanium content in the pyrotechnic composition is researched, and has been proved to be an effective test method. After the pretreatment, the pyrotechnic sample which contained titanium was dissolved in nitric acid and hydrochloric acid by turns, the titanium ion was separated alone from the other metal ion which would influence the testing, and it can be determined by the method of EDTA complexometric titration measurement when trivalent titanium iron is oxidized totally to quadrivalent titanium iron by potassium chlorate. Test result show that this method, which recovery percent is between 98.18% and 99.91%, is accurate and can meet with all the requirements of the titanium content testing in pyrotechnic composition.

Key words: Pyrotechnic composition; Titanium; Content; EDTA complexometric titration measurement

烟花爆竹是一种涉及安全与环保的娱乐性民用爆炸品, 其中用以产生各种烟火效果的烟火药剂是由多种化学品混合而成的多相固体混合物。为了防止化学品在制造、贮存、运输、销售、使用及废弃物的处理过程中, 因与人体接触或处理不当而对人身安全与健康造成危害, 并对大气、土壤及水质等产生危害, 联合国全球化学品分类和标记协调系统专家委员会制定了《全球化学品分类和标记协调制度》(英文简称为 GHS)。GHS 的一项重要内容就是对化学品加贴

安全数据表(英文简称为 SDS)作为保护使用者和环境的一项重要警示信息, 准确标明产品中的化学组成是 SDS 的一项主要内容。

为了对我国的烟花爆竹顺利实施 GHS, 准确加贴安全数据表(SDS), 必须对烟花爆竹用烟火药剂的组分进行定量分析检测。钛粉是烟火药剂中常用的化学原材料之一, 但是, 国内外至今没有烟花爆竹用烟火药剂中钛含量测定的标准方法, 相关的分析化学文献也很少有钛离子的相关基础数据。确定钛含量的检

收稿日期: 2008-03-31

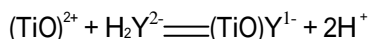
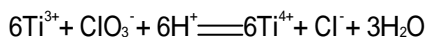
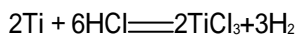
作者简介: 肖焕新(1965-), 男, 工学硕士, 高级工程师, 从事烟火药剂检测技术研究。

测方法将为我国烟花爆竹产品有效打破国外技术壁垒、进一步扩大我国烟花爆竹产品的国际市场提供有力的技术支撑,并可为烟花爆竹的安全生产管理、生产企业的生产工艺控制、重大的仲裁工作及安全事故分析提供科学的手段。

1 试验部分

1.1 原理

试料经过预处理后,经稀硝酸充分溶解、过滤后用盐酸溶解滤渣,过滤,用氯酸钾溶液把三价钛离子全部氧化成四价后用 EDTA 络合滴定法测出钛含量。



1.2 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 中规定的至少 3 级的水。主要试剂包含:无水乙醇;丙酮;氨水;盐酸;硝酸(1+5);氨水(1+3);氯化铵溶液(10%);氯酸钾溶液(10%);0.1mol/L 氢氧化钠溶液;邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠缓冲溶液(pH6.0);0.1 mol/L 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液;0.1 mol/L 氯化锌标准滴定溶液;二甲酚橙指示液(0.5%)。

1.3 主要仪器

主要仪器为:实验室常用仪器;隔水式防爆烘箱,控温精度为 $\pm 20\text{C}$;分析天平,精度为 0.1mg;pH 计,精度为 0.1。

1.4 试样的制备

为确保安全,将试样用玛瑙研钵碾磨,碾磨宜采用少量多次的方法,每次碾磨的试样量最好在 2g 以下。碾磨后的试样应通过 120 目筛,试样盛在表面皿中,放入隔水式安全型烘箱内在 50~60 下烘 3h,烘干后试样转入干燥器中冷却至室温后使用。

1.5 分析步骤

称取约 5g 试样,精确到 0.1mg,置于干燥的 300mL 烧杯中,用约 100mL 无水乙醇和 100 mL 丙酮先后多次洗涤,充分搅拌后用快速滤纸过滤,静置,使滤

纸中的丙酮基本挥发。

将滤纸连同滤纸上的少量滤渣一并小心转移至 300mL 烧杯中,缓慢滴加硝酸,待其反应不是很剧烈时,再加 150mL 硝酸,将烧杯置于电炉上微沸 60min。静置 10min,待其冷却至室温后经滤纸过滤,用蒸馏水多次洗涤,滤渣连同滤纸再放入原来的烧杯中。

向装有滤渣的烧杯中加入 100mL 盐酸,将烧杯放在电炉上微沸 90min,在煮沸过程中不断加适量水以保证溶液在 100mL 左右。待其稍冷却后用新滤纸过滤至 500mL 的容量瓶中,用蒸馏水多次洗涤。

往容量瓶中加入 30mL 氯酸钾溶液至溶液呈淡黄绿色,定容至 500mL,充分摇匀。

从容量瓶中量取两份(20 \pm 0.05)mL 试液,分别置于两个 300mL 三角烧瓶中。

一份试液中加入(25 \pm 0.05)mL EDTA 标准滴定溶液,充分摇匀,用氨水调溶液 pH 为 6.0,加 30mL 邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠缓冲溶液和 5 滴二甲酚橙指示剂,用氯化锌标准滴定溶液返滴过量的 EDTA,滴至溶液由黄色突变为橙红色即为终点,记下突变时所耗氯化锌标准滴定溶液的体积数 V_1 。

另一份试液中先加入 15mL 氯化铵溶液,摇匀后静置 3min,再加入(25 \pm 0.05)mL EDTA 标准滴定溶液,用稀氨水调溶液 pH 为 6.0,加 30mL 邻苯二甲酸氢钾-氢氧化钠缓冲溶液和 5 滴二甲酚橙指示液,用氯化锌标准滴定溶液返滴过量的 EDTA,滴至溶液由黄色突变为橙红色即为终点,记下突变时所耗氯化锌标准滴定溶液的体积数 V_0 。

1.6 计算

钛含量以钛单质的质量百分数 W 计,数值以%表示,按下列公式计算:

$$W = \frac{c[(V_0 - V_1) / 1000]M}{(20 / 500)m} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中:

c ——氯化锌标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_0 ——加有氯化铵的试液所消耗的氯化锌标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——未加氯化铵的试液所消耗的氯化锌标准滴定溶液的体积, mL;

M ——钛的摩尔质量, 47.867g/mol;

m ——试料的质量, g;

20 —— 所量取的试液体积, mL;

500 —— 试液定容的体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 烟火药剂的预处理

由于烟火药剂中含有一种或几种有机粘合剂,所以需要烟火药剂进行预处理。常用无水乙醇和丙酮分别多次洗涤试样中可能存在的有机粘合剂,排除有色粘合剂在滴定反应时颜色观察上的干扰。

2.2 钛与其他干扰金属离子的分离

研究人员以目前有可能出现的最复杂的烟火药剂成分为本方法的研究对象。这些成分包括:炭粉、硫磺、硝酸钾、高氯酸钾、氯酸盐、重铬酸钾、邻苯二甲酸氢钾、冰晶石、镁铝合金粉、铝粉、碳酸锶、硝酸锶、硝酸钡、钛粉、锌粉、氧化铋、铁粉、氧化铜、粘合剂等。经过大量实验证明,可以用稀硝酸先对烟火药剂进行充分溶解来使钛粉与其他各金属和金属氧化物进行完全分离。为了使烟火药剂中其他各种可能存在的干扰组分能完全溶解(如生成 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Al^{3+} 等),而又能保证钛粉完全不溶解,采用 HNO_3 (1+5) 加热煮沸 1h 使钛粉单独分离。表 1 是以 5g 分析纯钛粉为研究对象,在不同煮沸时间和不同硝酸浓度下反应后,过滤,用 0.2% 变色硫酸溶液对滤液进行钛的定性检验结果。

2.3 测定方法的准确度

烟火药剂是非均相的机械混合物,为了保证测定结果准确,烟火药剂应尽可能地混合均匀,宜采用较大量的试样。

本研究考虑了可能最复杂的烟火药剂试样,包含下列物质:炭粉、硫磺、硝酸钾、氯酸钾、高氯酸钾、重铬酸钾、邻(对)苯二甲酸氢钾、冰晶石、镁铝合金粉、铝粉、碳酸锶、硝酸锶、硝酸钡、钛粉、锌粉、氧化铋、铁粉、氧化铜、四氧化三铅和有机粘合剂等。在进行正确度试验(以回收率表示)和精密度试验(以

允许差表示)时,研究人员选用了烟花爆竹生产中常用的烟火药剂——硝酸钾、炭粉作为基本样,在此基础上配成含有各组分的最复杂的烟火药剂试样,然后准确加入一定量的分析纯钛粉,配成钛含量不同的多种烟火药剂,用本方法测定钛含量,并计算其回收率。试验表明不同钛含量的烟火药剂均有较高回收率,见表 2。

表 1 不同煮沸时间不同硝酸浓度下钛离子定性检验结果

Tab.1 Qualitative analysis results of titanium iron under different concentration of nitric acid and different

煮沸时间/h	boil time condition					
	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
HNO_3 (1+1)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+3)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+4)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+5)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+6)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+7)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+8)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+9)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+10)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+15)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+20)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+25)	-	-	-	-	-	-
HNO_3 (1+30)	-	-	-	-	-	-

注:“-”表示未检测出钛离子。

表 2 烟火药剂样品中钛粉添加回收率试验

Tab.2 Recovery percent results of titanium powder added to

试样编号	pyrotechnic sample		
	加入量/%	测试结果/%	回收率/%
1	75.75	75.68	99.91
2	68.23	68.14	99.86
3	30.56	30.47	99.71
4	18.27	18.16	99.40
5	10.38	10.29	99.13
6	6.17	6.11	99.03
7	2.73	2.70	98.90
8	0.55	0.54	98.18

本研究提出的分析方法是常量分析方法,测定范围为 0.5% ~ 100%,烟火药剂中钛含量一般在 0.5% ~ 50%。本方法允许差小于 0.5%,能满足烟火药剂中钛含量的测定。对同一样品不同时间反复测试表明,本文提出的方法重复性好,见表 3。

表3 精密度试验结果
Tab.3 Accuracy analysis results

试样号	测定次数	每回测定值/%						每次测定的标准偏差 $S_i/\%$	重复测定的标准偏差 $S_r/\%$	允许差 $I_r/\%$
S01	1	55.87	55.61	55.77	55.46	55.79	55.84	0.142 2	0.143 6	0.406 4
		55.51	55.79	55.76	55.59	55.57				
	2	55.78	55.78	55.92	55.84	55.56	55.82	0.142 9		
		55.81	55.87	55.62	55.54	55.53				
	3	55.93	55.61	55.85	55.87	55.71	55.86	0.145 3		
		55.56	55.84	55.57	55.57	55.86				
	4	55.58	55.92	55.72	55.86	55.53	55.59	0.144 0		
		55.89	55.87	55.79	55.85	55.62				
S02	1	4.15	4.11	4.12	4.19	4.16	4.14	0.028 8	0.027 0	0.076 5
		4.12	4.19	4.13	4.12	4.17				
	2	4.16	4.12	4.17	4.12	4.19	4.11	0.026 9		
		4.12	4.11	4.15	4.12	4.14				
	3	4.17	4.16	4.17	4.12	4.17	4.17	0.026 3		
		4.12	4.11	4.12	4.15	4.18				
	4	4.14	4.16	4.16	4.18	4.14	4.17	0.026 2		
		4.18	4.12	4.11	4.13	4.11				
S03	1	0.33	0.33	0.34	0.34	0.35	0.35	0.014 4	0.014 4	0.040 7
		0.35	0.32	0.35	0.37	0.36				
	2	0.34	0.36	0.37	0.37	0.38	0.37	0.014 7		
		0.35	0.34	0.35	0.37	0.38				
	3	0.35	0.37	0.37	0.39	0.36	0.37	0.014 2		
		0.37	0.34	0.38	0.36	0.38				
	4	0.36	0.34	0.35	0.37	0.34	0.36	0.014 1		
		0.38	0.35	0.38	0.37	0.36				

2.4 滴定条件的确定

由于二甲酚橙指示剂只有在 pH=5~7 的溶液中才能与 Zn^{2+} 形成稳定的络合物, 其平衡常数为 4.8~8.0, 而 Zn^{2+} 与 EDTA 在 pH=5、6、7 时的络和效应系数分别为 7.9、9.7 和 11.1, 同时在溶液 pH=6.0 时四价钛离子能与 EDTA 形成很稳定的络合物, 滴定条件是在 pH=6.0 的溶液中以二甲酚橙为指示剂用氯化锌标准滴定溶液反滴过量的 EDTA 标准滴定溶液。

3 结论

本文提出的方法能够准确测定烟火药剂中的钛含量, 其回收率在 98.18%~99.91%, 而且重复性好。

参考文献:

[1] GB 10631-2004 烟花爆竹安全与质量[S]. 中国标准出版

社, 2004.

- [2] 《分析化学手册》第一、二分册 (第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [3] 汪尔康主编. 21 世纪的分析化学[M]. 上海: 科学出版社, 1999.
- [4] 武汉大学主编. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985.
- [5] Daniel C. Harris. Quantitative chemical analysis [M]. New York: W.H. Freeman, c1999.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局, 译. 化学品分类及标记全球协调制度(GHS)[M]. 北京: 学苑出版社, 2003.
- [7] GB/T 15813-1995 烟花爆竹成型药剂 样品分离和粉碎[S]. 中国标准出版社, 1995.
- [8] 大连理工大学主编. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994.
- [9] 杭州大学编. 分析化学手册 (第一分册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.