



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116165330 A

(43) 申请公布日 2023.05.26

(21) 申请号 202211592972.5

(22) 申请日 2022.12.13

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司  
地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区  
迎春街20号

(72) 发明人 曾繁武 宋明明 王隆菲 刘智宁  
李茜 崔静怡

(51) Int.Cl.

G01N 31/16 (2006.01)

G01N 27/26 (2006.01)

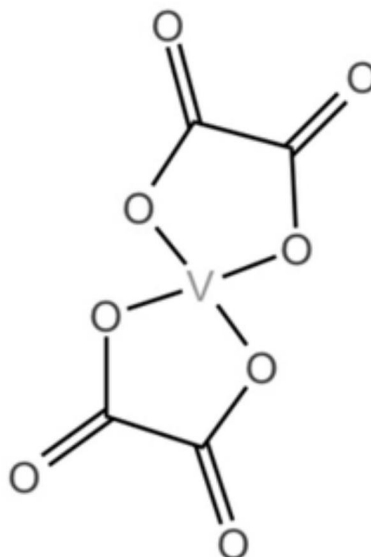
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定

(57) 摘要

本发明提供酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定,游离草酸含量测定包括以下步骤:应用自动电位滴定仪,采用氢氧化钠标准溶液直接滴定待检溶液,根据突跃点消耗的氢氧化钠标准溶液体积计算得到氢离子含量,进而计算得到游离草酸含量。钒含量的测定包括以下步骤:待检溶液中加入一定量草酸,以氢氧化钠标准溶液作为滴定剂,选用pH电极,滴定过程出现两个pH突跃,根据草酸加入量、滴定过程出现的两个突跃对应的标准溶液消耗体积以及游离草酸含量测定结果计算得到钒含量。该方法同样适用于其他过渡金属的草酸盐溶液中的游离草酸含量及金属离子含量的测定,如草酸钛、草酸钴等溶液。



1. 酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定,其特征在于,包括以下步骤:

步骤(1)草酸氧钒溶液中游离草酸含量测定:

(1-1)准确移取一定体积 $V_0$ 的草酸氧钒溶液至烧杯中,加水稀释;

(1-2)以氢氧化钠标准溶液 $C_{NaOH}$ 为滴定剂,选择pH电极,采用自动电位滴定仪进行滴定;

(1-3)滴定过程出现的pH突跃所对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积为 $V_1$ ,根据公式(1)

计算草酸氧钒溶液中游离草酸含量 $C_{H_2C_2O_4}$ ;

$$C_{H_2C_2O_4} = \frac{1}{2} \times C_{NaOH} V_1 / V_0 \dots \dots (1)$$

式中:

$C_{H_2C_2O_4}$ —草酸氧钒溶液中游离草酸根含量,单位为摩尔每升, mol/L;

$\frac{1}{2}$ —氢离子含转换对应草酸根系数;

$C_{NaOH}$ —氢氧化钠标准溶液标定浓度,单位为摩尔每升, mol/L;

$V_0$ —草酸氧钒溶液取样体积,单位为毫升, mL;

$V_1$ —pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

步骤(2)草酸氧钒溶液中钒含量测定:

(2-1)准确移取一定体积 $V_2$ 的草酸氧钒溶液至烧杯中;

(2-2)准确称取一定质量 $m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ 的二水合草酸 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,并加入步骤(2-1)装有草酸氧钒溶液的烧杯中,加水稀释;

(2-3)以氢氧化钠标准溶液 $C_{NaOH}$ 为滴定剂,选择pH电极,采用自动电位滴定仪进行滴定;

(2-4)滴定过程出现两个pH突跃,第一pH突跃所对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积为 $V_3$ ,第二pH突跃所对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积为 $V_4$ ,根据公式(2)计算草酸氧钒溶液中的钒含量 $C_{VO^{2+}}$ ;

$$C_{VO^{2+}} = C_{H_2C_2O_4} - C_{NaOH} (V_4 - V_3) / V_2 + m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} / M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \dots \dots (2)$$

式中:

$C_{VO^{2+}}$ —草酸氧钒溶液中钒含量,单位为摩尔每升, mol/L;

$C_{H_2C_2O_4}$ —草酸氧钒溶液中游离草酸含量,单位为摩尔每升, mol/L;

$C_{NaOH}$ —氢氧化钠标准溶液标定浓度,单位为摩尔每升, mol/L;

$V_2$ —草酸氧钒溶液取样体积,单位为毫升, mL;

$V_3$ —第一pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

$V_4$ —第二pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

$m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ —称取二水合草酸质量,单位为克, g;

$M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ —二水合草酸的摩尔质量的数值,126.07,单位克每摩尔, g/mol。

2. 根据权利要求1所述酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定,其特征在于,步骤(1)氢氧化钠标准溶液的浓度为0.1mol/L

~1.0mol/L。

3. 根据权利要求1所述酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定,其特征在於,步骤(1)游离草酸对应的两个氢离子完全电离,滴定过程仅出现1个pH突跃。

4. 根据权利要求1所述酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定,其特征在於,步骤(2)根据草酸氧钒溶液钒含量范围及游离草酸含量估算二水合草酸加入量。

5. 根据权利要求1所述酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定,其特征在於,步骤(2)通过逐渐增加二水合草酸加入量直至酸碱滴定曲线出现明显的两个pH突跃来确定二水合草酸加入量。

6. 根据权利要求1所述酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定,其特征在於,步骤(2)定量加入二水合草酸,控制溶液中草酸根与钒离子物质的量的比值在3.0~4.5。

7. 根据权利要求1所述酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定,其特征在於,步骤(2)氢氧化钠标准溶液的浓度范围:0.1mol/L~1.0mol/L。

8. 根据权利要求1所述酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定,其特征在於,步骤(1)和步骤(2)的检测过程在 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下进行。

## 酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定

### 技术领域

[0001] 本发明涉及草酸氧钒溶液中游离草酸含量和钒含量测量技术,尤其涉及酸碱滴定法和定量加入草酸络合-酸碱滴定法实现草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的测定。

### 背景技术

[0002] 草酸氧钒是用于生产脱销催化剂的主要原料。选择性催化还原(SCR)脱硝效率可达90%以上,该技术是通过还原剂(如 $\text{NH}_3$ )在适当的温度并有催化剂存在的条件下,把氮氧化物( $\text{NO}_x$ )转化为空气中天然含有的氮气和水,催化剂由草酸氧钒溶液配以 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等固载在载体上经过后处理制作而成。草酸氧钒也广泛应用于脱硝催化剂的再生。草酸氧钒还可以用于生产固态柴油车尾气净化催化剂。柴油发动机燃烧柴油后喷出的尾气中,包含了一氧化碳、碳颗粒、碳氢化合物、氮氧化合物等众多污染大气环境的有害物质,柴油机尾气净化催化剂可以将这些有害物质催化分解,转化成无害物质排放。采用堇青石蜂窝陶瓷为载体,浸渍以草酸氧钒为主材的催化剂,再经过后处理,形成固态柴油车尾气净化催化剂,使用时尾气流经催化层,将柴油机排放的有害尾气变为无害,达到国四和国五排放标准指标。草酸氧钒还广泛用于有机化工产品的合成,除了做化学试剂外,还用于制取高纯钒化合物、纳米材料,釉料、电镀材料及高能电池材料磷酸钒锂制备。

[0003] 草酸氧钒溶液中游离草酸如果过高,则在储运过程中遇低温环境易产生草酸结晶析出。因此,需要严格控制溶液中游离草酸含量。目前,游离草酸含量的测定没有相应的标准方法。而草酸氧钒溶液中的钒含量测定通常采用国家标准或冶金标准等标准推荐的钒含量的通用检测方法,即高锰酸钾(或过硫酸铵)氧化-硫酸亚铁铵滴定法,由于草酸的存在,导致氧化过程相对复杂,高锰酸钾等试剂消耗较多。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于,建立检测方法实现草酸氧钒溶液的游离草酸和钒含量的快速、准确测定。室温条件下 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ,草酸根与钒离子具有较强的络合能力,一方面,这种络合可避免酸碱滴定过程出现钒盐的沉淀,另一方面,由于如图1所示草酸根与钒离子的络合比例为2:1,采用氢氧化钠滴定时,仅出现一个pH突跃(如图2所示),“游离”草酸处于完全电离状态,所测得的氢离子含量是“游离”草酸含量的二倍。钒含量的测定是以游离草酸测定结果为基础的,定量加入草酸使溶液中草酸根与钒离子的摩尔比大于2,草酸根与钒离子形成稳定配离子的同时释放出对应的氢离子,在采用氢氧化钠标准溶液滴定时,与钒形成配合物释放出的氢离子和未形成配离子的草酸第一电离产生的氢离子对应酸碱滴定过程中pH的第一突跃,而未形成配合物的草酸的第二电离产生的氢离子对应酸碱滴定过程中pH的第二突跃(如图2所示)。根据第二电离产生氢离子的含量、游离草酸含量的测定结果和加入草酸的量值,可计算得到草酸氧钒溶液的钒含量。酸碱滴定法测定游离草酸含量及定量加入草酸络合一酸碱滴定法测定钒含量的分析方法操作简单,能快速、准确测定草酸氧钒溶

液中的游离草酸含量和钒含量。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是酸碱滴定法及定量加入草酸络合一酸碱滴定法分别实现草酸氧钒溶液中的游离草酸含量和钒含量的测定,包括以下步骤:

[0006] 步骤(1)草酸氧钒溶液中游离草酸含量测定:

[0007] (1-1)准确移取一定体积( $V_0$ )的草酸氧钒溶液至烧杯中,加水稀释,(例如准确移取一定体积( $V_0$ )的草酸氧钒溶液至250mL烧杯中,加水稀释至150mL);

[0008] (1-2)以氢氧化钠标准溶液( $C_{NaOH}$ )为滴定剂,选择pH电极,采用自动电位滴定仪进行滴定;

[0009] (1-3)滴定过程出现的pH突跃时,所消耗的氢氧化钠标准溶液体积为 $V_1$ ,根据公式

(1)计算草酸氧钒溶液中游离草酸含量 $C_{H_2C_2O_4}$ ;

$$[0010] \quad C_{H_2C_2O_4} = \frac{1}{2} \times C_{NaOH} V_1 / V_0 \dots \dots (1)$$

[0011] 式中:

[0012]  $C_{H_2C_2O_4}$ —草酸氧钒溶液中游离草酸根含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0013]  $\frac{1}{2}$ —氢离子含转换对应草酸根系数;

[0014]  $C_{NaOH}$ —氢氧化钠标准溶液标定浓度,单位为摩尔每升, mol/L;

[0015]  $V_0$ —草酸氧钒溶液取样体积,单位为毫升, mL;

[0016]  $V_1$ —pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

[0017] 步骤(2)草酸氧钒溶液中钒含量测定:

[0018] (2-1)准确移取一定体积( $V_2$ )的草酸氧钒溶液至烧杯(如250mL烧杯)中;

[0019] (2-2)准确称取一定质量( $m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ )的二水合草酸( $C_2H_4O_4 \cdot 2H_2O$ ),并加入装有草酸氧钒溶液的烧杯中,加水稀释(例如加水稀释至150mL);

[0020] (2-3)以氢氧化钠标准溶液( $C_{NaOH}$ )为滴定剂,选择pH电极,采用自动电位滴定仪进行滴定;

[0021] (2-4)滴定过程出现两个pH突跃,第一pH突跃所对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积为 $V_3$ ,第二pH突跃所对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积为 $V_4$ ,根据公式(2)计算草酸氧钒溶液中的钒含量( $C_{VO^{2+}}$ );

$$[0022] \quad C_{VO^{2+}} = C_{H_2C_2O_4} - C_{NaOH} (V_4 - V_3) / V_2 + m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} / M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \dots \dots (2)$$

[0023] 式中:

[0024]  $C_{VO^{2+}}$ —草酸氧钒溶液中钒含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0025]  $C_{H_2C_2O_4}$ —草酸氧钒溶液中游离草酸含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0026]  $C_{NaOH}$ —氢氧化钠标准溶液标定浓度,单位为摩尔每升, mol/L;

[0027]  $V_2$ —草酸氧钒溶液取样体积,单位为毫升, mL;

[0028]  $V_3$ —第一pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

[0029]  $V_4$ —第二pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

[0030]  $m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ —称取二水合草酸质量,单位为克, g;

- [0031]  $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ —二水合草酸的摩尔质量的数值,126.07,单位克每摩尔,g/mol;
- [0032] 进一步地,步骤(1)氢氧化钠标准溶液的浓度为0.1mol/L~1.0mol/L,优选为0.4mol/L~0.6mol/L。
- [0033] 进一步地,步骤(1)游离草酸对应的两个氢离子完全电离,滴定过程仅出现1个pH突跃。
- [0034] 进一步地,步骤(2)根据草酸氧钒溶液钒含量范围及游离草酸含量估算二水合草酸加入量。
- [0035] 进一步地,步骤(2)通过逐渐增加二水合草酸加入量直至酸碱滴定曲线出现明显的两个pH突跃来确定二水合草酸加入量。
- [0036] 进一步地,步骤(2)定量加入二水合草酸,控制溶液中草酸根与钒离子物质的量的比值在3.0~4.5时,检测结果重复性和准确性较好。
- [0037] 进一步地,步骤(2)氢氧化钠标准溶液的浓度范围:0.1mol/L~1.0mol/L,优选为0.4mol/L~0.6mol/L。
- [0038] 进一步地,步骤(1)和步骤(2)的检测过程需要在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 下进行。
- [0039] 本发明可实现:1)酸碱滴定法测定草酸氧钒溶液中的游离草酸含量;2)定量加入草酸络合一酸碱滴定法测定草酸氧钒溶液中的钒含量。本发明同样适用于其他过渡金属的草酸盐溶液中游离草酸及金属离子含量的测定,如草酸钛溶液、草酸钴溶液等。
- [0040] 本发明草酸氧钒溶液中游离草酸含量和钒含量检测方法步骤科学、合理,与现有技术相比较具有以下优点:
- [0041] 1)本发明提供的酸碱滴定法测定草酸氧钒溶液中的游离草酸,操作简单,结果准确,检测精密度优良。
- [0042] 2)本发明提供的定量加入草酸络合一酸碱滴定法测定草酸氧钒溶液中的钒含量,相对于氧化还原滴定法,试剂种类少,试剂消耗量小,环境友好。
- [0043] 综上,本发明酸碱滴定法及定量加入草酸络合一酸碱滴定法分别实现草酸氧钒溶液中的游离草酸含量和钒含量的测定,特别适用于草酸氧钒溶液生产及应用质量控制检测。

## 附图说明

- [0044] 图1草酸—钒络合离子示意图;
- [0045] 图2酸碱滴定法直接测定草酸氧钒溶液中游离草酸的滴定曲线;
- [0046] 图3草酸络合一酸碱滴定法测定草酸氧钒溶液中钒含量的滴定曲线。

## 具体实施方式

[0047] 本发明公开了一种草酸氧钒溶液中游离草酸和钒含量的酸碱滴定测定方法:采用酸碱滴定法测定游离草酸含量,然后采用定量加入草酸络合一酸碱滴定法测定并计算钒含量。该方法包括以下步骤:1)配制并标定氢氧化钠标准溶液;2)酸碱滴定法测定草酸氧钒溶液中游离草酸;3)选择草酸加入量:草酸加入量为待滴定的样品溶液的钒离子总量的3.5倍扣除游离草酸总量。以氢氧化钠标准溶液为滴定剂,选择pH电极,应用自动电位滴定仪进行滴定。4)以步骤3)中滴定的第二与第一突跃点消耗氢氧化钠标准溶液的体积差,计算得到

未络合草酸的第二电离产生的氢离子含量,该值对应未络合草酸(定量加入草酸与钒离子形成2:1络合后剩余的草酸)含量,结合步骤1)游离草酸含量,应用公式计算草酸氧钒溶液中的钒含量。

[0048] 本发明方法中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T6682《分析实验室用水规格和试验方法》中三级水要求的水。

[0049] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0050] 实施例1

[0051] 1、氢氧化钠标准溶液配制及标定:

[0052] 1A、称取110g氢氧化钠溶于100mL无二氧化碳的水中,摇匀,转移至聚乙烯容器中,密闭放置至溶液清亮,用塑料量管移取27mL上层清液,用无二氧化碳水稀释至1000mL,摇匀,待标定;

[0053] 1B、准确称取1.0g(精确至0.0001g)经过105-110℃干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾于250mL烧杯中,加入150mL无二氧化碳水,搅拌溶解后,用pH电极电位滴定仪,以氢氧化钠标准溶液作为滴定剂进行滴定,记录pH突跃处氢氧化钠标准溶液消耗体积,同时做空白试验,按公式(1)计算氢氧化钠标准溶液的浓度, $C_{NaOH}=0.5158\text{mol/L}$ 。

[0054]  $C_{NaOH}=1000\times m_{KHP}/M_{KHP}/(V_5-V_6)\dots\dots(1)$

[0055] 式中:

[0056] 1000—体积单位毫升(mL)与升(L)的转换系数;

[0057] C—氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为mol/L;

[0058]  $m_{KHP}$ —邻苯二甲酸氢钾基准试剂的质量,单位为g;

[0059]  $M_{KHP}$ —邻苯二甲酸氢钾基准试剂摩尔质量的数值,204.32,单位为g/mol;

[0060]  $V_5$ —邻苯二甲酸氢钾基准试剂消耗氢氧化钠标准溶液体积,单位为mL;

[0061]  $V_6$ —空白消耗氢氧化钠标准溶液体积,单位为mL;

[0062] 2、酸碱滴定测定草酸氧钒溶液中游离草酸:

[0063] 2A、准确移取2.0mL的草酸氧钒溶液至250mL烧杯中,加水稀释至150mL,以氢氧化钠标准溶液( $C_{NaOH}=0.5158\text{mol/L}$ )作为滴定剂,选用pH电极,应用自动电位滴定仪进行滴定,滴定曲线有一个电位突跃点,记录氢氧化钠标准溶液消耗体积 $V_1$ ,3平行测试。

[0064] 2B、应用公式(2)计算游离草酸,检测数据及计算结果见表1。

[0065]  $C_{H_2C_2O_4}=\frac{1}{2}\times C_{NaOH}V_1/V_0\dots\dots(2)$

[0066] 式中:

[0067]  $C_{H_2C_2O_4}$ —草酸氧钒溶液中游离草酸根含量,单位为摩尔每升,mol/L;

[0068]  $\frac{1}{2}$ —氢离子含转换对应草酸根系数;

[0069]  $C_{NaOH}$ —氢氧化钠标准溶液标定浓度,单位为摩尔每升,mol/L;

[0070]  $V_0$ —草酸氧钒溶液取样体积,单位为毫升,mL;

[0071]  $V_1$ —pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升,mL;

[0072] 表1草酸氧钒溶液中游离草酸检测结果

	取样体积 mL	滴定体积 mL	氢氧化钠标准溶液浓度 mol/L	游离草酸含量 mol/L	平均值 mol/L
[0073]	2.022	1.188	0.5158	0.1515	0.1520
	2.022	1.190		0.1518	
	2.022	1.197		0.1527	

[0074] 3、定量加入草酸络合一酸碱滴定法测钒含量

[0075] 3A、移取3份1.0mL的草酸氧钒溶液至250mL烧杯中,分别向烧杯里加入0.3g、0.4g、0.5g草酸,加入30mL水稀释溶解,再加水稀释至150mL,以氢氧化钠标准溶液(浓度: $C_1 = 0.5158\text{mol/L}$ )作为滴定剂,应用自动电位滴定仪进行滴定,滴定曲线有二个电位突跃点,第一pH突跃点对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积 $V_3$ ,第二pH突跃点对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积 $V_4$ ,3平行测试。

[0076] 3B、应用公式(3)计算草酸氧钒溶液中钒含量,检测及计算结果见表2。

$$[0077] \quad C_{VO^{2+}} = C_{H_2C_2O_4} - C_{NaOH}(V_4 - V_3)/V_2 + m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} / M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \dots \dots (3)$$

[0078] 式中:

[0079]  $C_{VO^{2+}}$ —草酸氧钒溶液中钒含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0080]  $C_{H_2C_2O_4}$ —草酸氧钒溶液中游离草酸含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0081]  $C_{NaOH}$ —氢氧化钠标准溶液标定浓度,单位为摩尔每升, mol/L;

[0082]  $V_2$ —草酸氧钒溶液取样体积,单位为毫升, mL;

[0083]  $V_3$ —第一pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

[0084]  $V_4$ —第二pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

[0085]  $m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ —称取二水合草酸质量,单位为克, g;

[0086]  $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ —二水合草酸的摩尔质量的数值,126.07,单位克每摩尔, g/mol;

[0087] 表2草酸氧钒溶液中钒含量检测结果

	游离草酸 mol/L	取样量 mL	二水合草酸加入量 g	定量加入草酸后草酸根对应含量 mol/L	钒含量 mol/L	草酸根: 钒 (定量加入草酸)
[0088]	0.1520	1.0169	0.4064	4.841	1.671	2.9
	0.1520	1.0169	0.5420	6.090	1.862	3.3
	0.1520	1.0169	0.6560	6.923	1.806	3.8
	0.1520	1.0169	0.7670	7.836	1.853	4.2
	0.1520	1.0169	0.8790	8.784	1.927	4.6

[0089] 实施例2

[0090] 1、氢氧化钠标准溶液配制及标定:

[0091] 1A、称取110g氢氧化钠溶于100mL无二氧化碳的水中,摇匀,转移至聚乙烯容器中,密闭放置至溶液清亮,用塑料量管移取27mL上层清液,用无二氧化碳水稀释至1000mL,摇匀,待标定;

[0092] 1B、准确称取1.0g (精确至0.0001g) 经过105-110℃干燥至恒重的邻苯二甲酸氢钾于250mL烧杯中,加入150mL无二氧化碳水,搅拌溶解后,用pH电极电位滴定仪,以氢氧化钠标准溶液作为滴定剂进行滴定,记录pH突跃处氢氧化钠标准溶液消耗体积,同时做空白试验,按公式(1)计算氢氧化钠标准溶液的浓度, $C_{NaOH}=0.5447\text{mol/L}$ 。

$$[0093] \quad C_{NaOH} = 1000 \times m_{KHP} / M_{KHP} / (V_5 - V_6) \dots\dots (1)$$

[0094] 式中:

[0095] 1000—体积单位毫升(mL)与升(L)的转换系数;

[0096]  $C_{NaOH}$ —氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为mol/L;

[0097]  $m_{KHP}$ —邻苯二甲酸氢钾基准试剂的质量,单位为g;

[0098]  $M_{KHP}$ —邻苯二甲酸氢钾基准试剂摩尔质量的数值,204.32,单位为g/mol;

[0099]  $V_5$ —邻苯二甲酸氢钾基准试剂消耗氢氧化钠标准溶液体积,单位为mL;

[0100]  $V_6$ —空白消耗氢氧化钠标准溶液体积,单位为mL;

[0101] 2、酸碱滴定测定草酸氧钒溶液中游离草酸:

[0102] 2A、准确移取1.0mL的草酸氧钒溶液至250mL烧杯中,加水稀释至150mL,以氢氧化钠标准溶液( $C_{NaOH}=0.5477\text{mol/L}$ )作为滴定剂,选用pH电极,应用自动电位滴定仪进行滴定,滴定曲线有一个电位突跃点,记录氢氧化钠标准溶液消耗体积 $V_1$ ,3平行测试。

[0103] 2B、应用公式(2)计算游离草酸,检测数据及计算结果见表3。

$$[0104] \quad C_{H_2C_2O_4} = \frac{1}{2} \times C_{NaOH} V_1 / V_0 \dots\dots\dots (2)$$

[0105] 式中:

[0106]  $C_{H_2C_2O_4}$ —草酸氧钒溶液中游离草酸根含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0107]  $\frac{1}{2}$ —氢离子含转换对应草酸根系数;

[0108]  $C_{NaOH}$ —氢氧化钠标准溶液标定浓度,单位为摩尔每升, mol/L;

[0109]  $V_0$ —草酸氧钒溶液取样体积,单位为毫升, mL;

[0110]  $V_1$ —pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

[0111] 表3草酸氧钒溶液中游离草酸检测结果

取样体积 mL	滴定体积 mL	氢氧化钠标准溶液浓度 mol/L	游离草酸含量 mol/L	平均值 mol/L
1.017	0.6042	0.5477	0.1532	0.1554
1.017	0.6261		0.1588	
1.017	0.6080		0.1542	

[0113] 3、定量加入草酸络合一酸碱滴定法测钒含量

[0114] 3A、移取3份1.0mL的草酸氧钒溶液至250mL烧杯中,分别向烧杯里加入0.3g、0.4g、0.5g草酸,加入30mL水稀释溶解,再加水稀释至150mL,以氢氧化钠标准溶液(浓度: $C_1=0.5477\text{mol/L}$ )作为滴定剂,应用自动电位滴定仪进行滴定,滴定曲线有二个电位突跃点,第一pH突跃点对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积 $V_3$ ,第二pH突跃点对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积 $V_4$ ,3平行测试。

[0115] 3B、应用公式(3)计算草酸氧钒溶液中钒含量,检测及计算结果见表4。

$$[0116] \quad C_{VO^{2+}} = C_{H_2C_2O_4} - C_{NaOH} (V_4 - V_3) / V_2 + m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} / M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \dots \dots (3)$$

[0117] 式中:

[0118]  $C_{VO^{2+}}$ —草酸氧钒溶液中钒含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0119]  $C_{H_2C_2O_4}$ —草酸氧钒溶液中游离草酸含量,单位为摩尔每升, mol/L;

[0120]  $C_{NaOH}$ —氢氧化钠标准溶液标定浓度,单位为摩尔每升, mol/L;

[0121]  $V_2$ —草酸氧钒溶液取样体积,单位为毫升, mL;

[0122]  $V_3$ —第一pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

[0123]  $V_4$ —第二pH突跃对应的氢氧化钠标准溶液消耗体积,单位为毫升, mL;

[0124]  $m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ —称取二水合草酸质量,单位为克, g;

[0125]  $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$ —二水合草酸的摩尔质量的数值, 126.07, 单位克每摩尔, g/mol;

[0126] 表4草酸氧钒溶液中钒含量检测结果

游离草酸 mol/L	取样量 mL	二水合草酸 加入量 g	定量加入草酸后草酸 根对应含量 mol/L	钒含量 mol/L	钒含量 平均值	草酸根: 钒 (定量加入草酸)
0.1520	1.017	0.6019	6.531	1.836	1.844	3.5
	1.017	0.6011	6.544	1.855		3.5
	1.017	0.5985	6.510	1.842		3.5

[0128] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

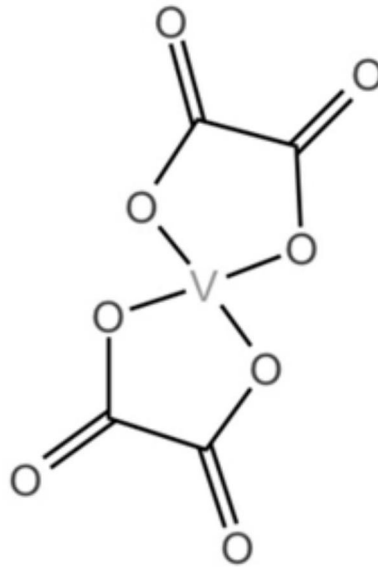


图1

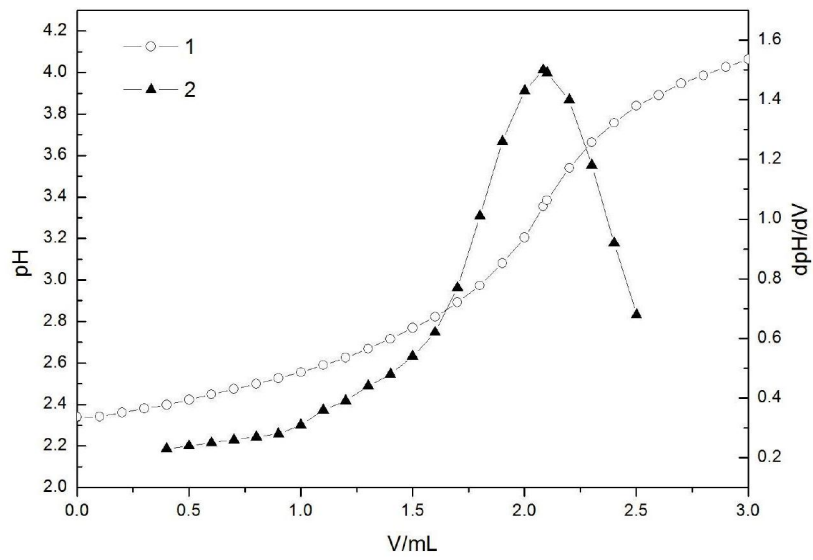


图2

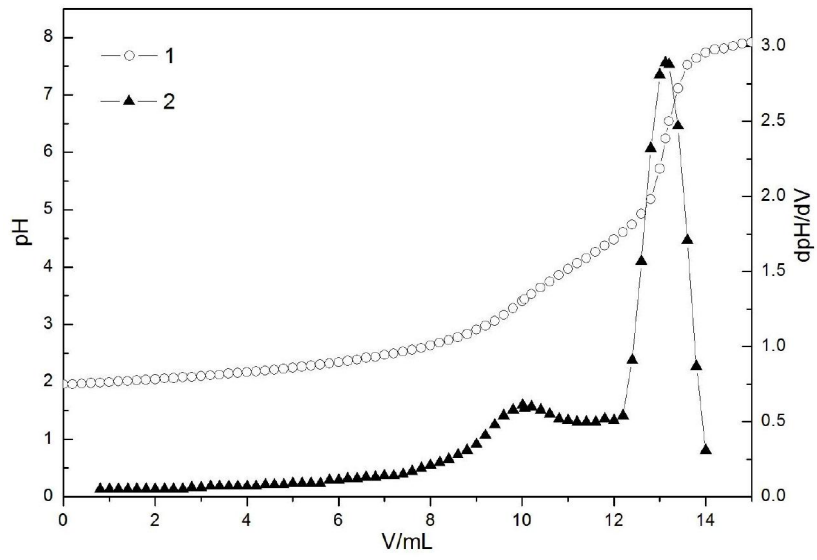


图3