

文章编号: 1000-5862(2012)05-0539-03

## 配位滴定法测定汽油抗爆剂 MMT 中的 Mn 含量

林春花, 刘德永, 廖维林\*

(江西师范大学化工研究开发中心, 江西 南昌 330027)

**摘要:** 阐述了配位滴定法测定汽油抗爆剂甲基环戊二烯三羰基锰 (简称 MMT) 的 Mn 含量的原理, 并对滴定条件进行了论证. MMT 溶于氯仿中, 然后加入溴溶液和 HCl 溶液进行处理以分解有机锰化合物, 加热蒸去溶液中残留的溴, 残渣以水胶状的酸分离出来. 溶液的 pH 值可以通过  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_3\cdots\text{H}_2\text{O}$  进行调节. 利用钙镁指示剂为指示剂, 用 EDTA 溶液测定锰的含量, 滴定终点颜色变化敏锐. 该方法的  $RSD$  为  $0.11\%\sim 0.15\%$  ( $n=3$ ), 平均回收率为  $99.56\%\sim 100.10\%$ , 方法准确、简便, 可用于 MMT 中 Mn 含量的测定.

**关键词:** 甲基环戊二烯三羰基锰; 锰; 汽油抗爆剂; 配位滴定法

中图分类号: O 655.2

文献标志码: A

### 0 引言

甲基环戊二烯三羰基锰 ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ ), 缩写为 MMT, 它是一种含锰的高效汽油抗爆剂, 属于油品添加剂的一种. 在汽油中合理添加 MMT, 可以提高汽油的辛烷值, 而且还可以降低汽车废气排放量<sup>[1]</sup>. 但是, MMT 应限量使用, Mn 在汽油中的最大值为  $8\text{ mg/L}$ <sup>[2]</sup>, 否则会对汽车的排放控制系统产生影响, 对环境造成污染<sup>[3]</sup>, 对人体造成危害<sup>[4]</sup>. 因此, 对 MMT 中锰含量的测定具有十分重要的指导意义.

目前, 无机化合物等物质中 Mn 含量的测定方法主要有分光光度法<sup>[5-7]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[8]</sup>、荧光分析法<sup>[9]</sup>和络合滴定法等.

本文首次探讨了测定有机化合物 MMT 的 Mn 含量的新方法——配位滴定法. 对该方法的原理和滴定条件进行了剖析, 该方法专属性强, 操作简单, 重复性好, 准确度高, 可实际用于工厂生产的 MMT 的 Mn 含量的测定, 为 MMT 添加在汽油中的含量提供理论指导.

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

MMT: 江西西林科股份有限公司自制; EDTA

标准滴定溶液:  $C_{\text{EDTA}}=0.1\text{ mol/L}$ ; 钙镁指示剂溶液: 在  $100\text{ mL}$  水中溶入  $0.25\text{ g}$  1-(1-羟基-4-甲基-2-苯偶氮)-2-萘酚-4-磺酸; 溴溶液: 将  $50\text{ mL}$  溴加入到  $450\text{ mL}$  氯仿中; 稀盐酸溶液: 将  $50\text{ mL}$  浓盐酸加入到  $950\text{ mL}$  水中; 氯化铵溶液:  $80\text{ g}$  氯化铵溶于  $500\text{ mL}$  水; 盐酸羟胺溶液:  $40\text{ g}$  盐酸羟胺溶于  $500\text{ mL}$  水; 甲基红指示剂溶液:  $0.1\text{ g}$  甲基红溶于  $100\text{ mL}$  乙醇中; pH 值为 10 的氨-氯化铵缓冲溶液: 称取  $54\text{ g}$  氯化铵, 溶入  $200\text{ mL}$  水中, 加  $350\text{ mL}$  氨水, 用水稀释到  $1\ 000\text{ mL}$ ; 30% 三乙醇胺: 将  $3\text{ mL}$  三乙醇胺溶于  $100\text{ mL}$  水中. 实验用水均为二次蒸馏水; 氨水、氯化锰等试剂均为分析纯.

#### 1.2 仪器

滴定管( $50\text{ mL}$ )、锥形瓶、电炉.

#### 1.3 方法

**1.3.1 指示剂原理** 在配位滴定中, 通常选用一种能与待测金属离子生成有色络合物的显色剂来指示滴定过程中金属离子浓度的变化<sup>[10]</sup>. 本文选用的钙镁指示剂, 化学名为 1-(1-羟基-4-甲基-2-苯偶氮)-2-萘酚-4-磺酸, 分子式为  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ . 钙镁指示剂在 pH 值为  $9.0\sim 10.5$  时溶液为钴蓝色, 它与  $\text{Mn}^{2+}$  形成的配合物为紫红色, 当接近化学计量点时, 已与指示剂配合的  $\text{Mn}^{2+}$  会被 EDTA 夺出, 释放出指示剂, 溶液的颜色立即由紫红色变为钴蓝色, 颜色变化非常敏锐.

**1.3.2 样品试液的前期制备** 称取  $0.500\ 0\text{ g}$  左右的

收稿日期: 2012-05-08

基金项目: 江西科技国际合作课题(kj082563)和江西省研究生创新专项基金(YC10A051)资助项目.

作者简介: 廖维林(1963-), 男, 江西抚州人, 教授, 博士生导师, 主要从事精细化学品及糖化学的研究.

MMT 样品于 250 mL 锥形瓶中, 将其置于通风橱内, 加入 20 mL 氯仿、15 mL 溴溶液和 50 mL 稀盐酸, 混匀, 将锥形瓶放在电炉上加热, 并不停地轻轻晃动, 蒸去反应后残留的溴(即蒸至锥形瓶中不再冒棕色的烟雾), 冷却至室温。

1.3.3 滴定步骤(配位滴定法) 往锥形瓶中加入 2 mL 盐酸羟胺溶液、5 mL 氯化铵溶液和 2 滴甲基红指示剂溶液, 逐滴加入氨水, 直至溶液变成黄色(或直到红色刚消失); 加入 10 mL pH 值为 10 的氨-氯化铵缓冲溶液; 用 0.1 mol/L 的 EDTA 标准溶液进行滴定, 近终点时加入 2~5 滴钙镁指示剂, 继续滴定直至颜色由紫色变成钴蓝色, 记录消耗 EDTA 的体积。

按以下方法计算 Mn 的含量:

$$\text{Mn}\% = \frac{V \times C \times 0.054\ 938}{G} \times 100\%,$$

其中  $V$  为 EDTA 标准溶液的滴定体积, 单位为 mL;  $C$  为 EDTA 标准溶液的摩尔浓度, 单位为 mol/L;  $G$  为样品的质量, 单位为 g; 0.054 938 是每毫摩尔 Mn 的质量, 单位为 g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溴的用量与加热温度的影响

有机化合物 MMT 溶解在氯仿和盐酸溶液中, 溴溶液与其发生氧化还原反应, 从而游离出  $\text{Mn}^{2+}$ 。笔者试验了不同溴溶液的用量对反应的影响, 实验结果见表 1。

表 1 溴溶液的加入量对反应的影响

溴溶液加入量/mL	EDTA 用量/mL	Mn 含量/%
5	21.80	23.57
10	21.82	23.59
15	21.88	24.66
20	21.89	24.67
25	21.89	24.67

从实验结果可以看出, 溴溶液用量为 5 mL 和 10 mL 时测得的 Mn 含量都低于后三者用量所测得的 Mn 含量, 而且后三者用量测得的 Mn 含量基本一致。随着溴溶液用量的增加, 整个样品试液加热的时间延长, 所以笔者选择加入 15 mL 溴溶液。

在处理样品试液时, 控制电炉的加热温度很关键。加热过急, 温度上升过快, 溴溶液易挥发掉, 致使氧化还原反应不完全,  $\text{Mn}^{2+}$  没有被完全转化, 从而使 Mn 含量测量结果偏低。

### 2.2 缓冲溶液的用量对反应的影响

在滴定过程中, 随着络合物的生成, 不断有  $\text{H}^+$  生成, 溶液的酸度不断增大, 酸度增大的结果, 不仅降低了络合物的条件稳定常数, 使滴定突跃减小, 而且破坏了指示剂变色的最适宜酸度范围, 导致结果产生很大的误差。因此, 在络合滴定中, 通常需要加入缓冲溶液来控制溶液的 pH 值。在本实验中, 笔者试验了不同用量(分别为 5、10、15、20、25 mL)的缓冲溶液对反应的影响, 实验结果见表 2。

表 2 缓冲溶液的加入量对反应的影响

缓冲液加入量/mL	EDTA 用量/mL	Mn 含量/%
1	21.80	24.76
5	21.82	24.78
10	21.86	24.83
15	21.85	24.82
20	21.86	24.83

从实验结果可以看出, 随着缓冲溶液用量的增加, Mn 含量的测定值更接近真实值。本实验选用 10 mL 缓冲溶液为最佳用量。

### 2.3 干扰金属离子的影响与消除

在测定某些厂家 MMT 产品时, 笔者发现滴定反应进行到终点时颜色没有突跃, 也就是说, 指示剂被“封闭”了。这是因为工业上制得的 MMT 可能会有微量的金属离子存在, 如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等, 它们同样会与指示剂发生络合反应, 从而对整个反应产生干扰。

为了准确地测定  $\text{Mn}^{2+}$  的含量, 需要加入掩蔽剂以消除副反应。笔者试验了 30% 三乙醇胺的不同用量对反应掩蔽的效果, 实验结果如表 3。

表 3 掩蔽剂的加入量对反应的影响

掩蔽剂的用量/mL	EDTA 用量/mL	Mn 含量/%
1	23.66	26.87
2	23.65	26.86
3	23.62	26.83
4	23.58	26.78
5	23.56	26.77

从实验结果可以看出, Mn 含量的测定值随着掩蔽剂三乙醇胺加入量的增加而缓慢降低。若三乙醇胺过量太多, 溶液中的干扰离子与三乙醇胺完全络合后, 过量的三乙醇胺会与  $\text{Mn}^{2+}$  进行微量络合, 从而产生了副反应。因此, 三乙醇胺的加入量应严格控制。

### 2.4 样品分析及精密度实验

分别准确称取 3 份 MMT(来源于同一厂家), 按本文 1.3.3 节的实验方法制备成样品试液, 以本文 1.3.4 节所述的实验方法, 对每一样品试液进行 3 次

平行测定, 测定结果见表 4.

## 2.5 添加标准样品回收率实验

称取 6 g  $\text{MnCl}_2$  标准样品, 用水定容至 250 mL, 配成 0.190 5 mol/L 的标准溶液.

同本文 2.5 节实验操作, 分别称取 3 个反应罐的

MMT 样品各 3 份, 质量同上, 分别加入 10 mL (1.905 mg)、20 mL(3.810 mg)、30 mL(5.715 mg)的  $\text{MnCl}_2$  标准样品, 制备成编号为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>的添加了标准样品的加标液, 用本文 1.3.4 节的实验方法进行回收率测定实验, 测定结果见表 5.

表 4 方法的精密度( $n=3$ )

样品来源	样品质量/g	测定值/%	平均值/%	RSD/%
1 <sup>#</sup>	0.497 3	24.97, 25.02, 25.01	25.00	0.11
2 <sup>#</sup>	0.512 7	24.83, 24.78, 24.89	24.83	0.22
3 <sup>#</sup>	0.538 2	24.55, 24.48, 24.50	24.51	0.15

表 5 方法的回收率

样品来源	1 <sup>#</sup> 罐			2 <sup>#</sup> 罐			3 <sup>#</sup> 罐		
	加入量/mg	回收值/mg	回收率/%	加入量/mg	回收值/mg	回收率/%	加入量/mg	回收值/mg	回收率/%
1	1.905	1.87	98.16	1.905	1.92	100.79	1.905	1.91	100.26
2	3.810	3.84	100.79	3.810	3.78	99.21	3.810	3.80	99.74
3	5.715	5.70	99.74	5.715	5.73	100.26	5.715	5.69	99.56
平均值			99.56			100.10			99.85

## 3 结论

本文探讨了配位滴定法测定 MMT 中 Mn 含量的方法, 对该方法的原理和滴定条件进行了阐述和论证. 实验证明: 该方法专属性强, 操作简单, 重复性好, 准确度高, 可实际用于工业生产的 MMT 中锰含量的测定, 为 MMT 作为一种抗爆剂添加在汽油中提供理论指标.

## 4 参考文献

- [1] Don Holloh, Allen M Burns. MMT increase octane while reducing emissions [J]. Oil & Gas Journal, 1991, 89 (10): 86-90.
- [2] 国家环境保护总局. GWKB 1.1—2011. 车用汽油有害物质控制标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [3] 张岩, 崔平, 丁焰, 等. 甲基环戊二烯三羰基锰对轻型汽车排

放的影响 [J]. 环境科学研究, 2006, 19(5): 19-24.

- [4] 王充, 徐蕾, 郑琳. 汽油抗爆剂甲基环戊二烯三羰基锰对广州大气污染的评价 [J]. 现代预防医学, 2007, 34(7): 1300-1302.
- [5] 赵丽萍, 赵丽杰. 分光光度法测定微量锰的研究 [J]. 辽阳石油化工高等专科学校学报, 2000, 16(1): 26-29.
- [6] 陶敏, 张丽娟. 分光光度法测定右旋糖酐铁中锰 [J]. 广西化工, 2000(S1): 175-176.
- [7] 朱展才, 朱国辉, 王佩珊. 分光光度法测定痕量锰(II) [J]. 分析化学, 2001, 29(9): 1021-1023.
- [8] 赵道辉, 林国斌, 金玉铃. 原子吸收光谱法测定食物中锰 [J]. 现代科学仪器, 2000(2): 46-48.
- [9] 邹淑仙, 敖登高娃, 斯琴高娃, 等. 钙黄绿素蓝荧光猝灭测定茶叶中的锰 [J]. 分析化学, 1995, 23(4): 398-400.
- [10] 武汉大学. 分析化学 [M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2000: 104-105.

# Complexometric Titration of Mn Content in Gasoline Anti-Detonator MMT

LIN Chun-hua, LIU De-yong, LIAO Wei-lin\*

(Chemical Research and Development Center, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330027, China)

**Abstract:** An analytical method for the determination of Mn in the gasoline anti-detonator--methyl cyclopentadiene three carbonyl manganese (i.e. MMT) by complexometric titration is described in the study, and has carried out a demonstration of the principle and the titrate condition of the method. MMT dissolves in the chloroform, and has added the bromine solution and HCl solution to decompose the organic manganese compound. To steam the remaining bromine solution, the remains separate in the form of acid. The solution pH value may control through adding  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$ . When using the calmagite as indicator and EDTA solution to determine the Mn content, the end point of titration color change is keen. This RSD is in 0.11%~0.15% ( $n=3$ ), the average returns-ratio in 99.56%~100.10%. The method is accurate and simple, and is available to determinate the Mn content in MMT.

**Key words:** methyl cyclopentadiene three carbonyl manganese; Mn; gasoline anti-detonator; complexometric titration

(责任编辑: 刘显亮)