

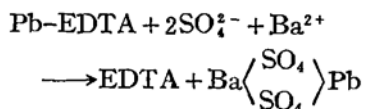
铅铜的选择性螯合滴定

王 献 科

兰州钢厂设计研究所, 730020

曾应用 SO_4^{2-} 释放Ba-EDTA中的EDTA^[1], 当有 Pb^{2+} 存在下, Pb^{2+} 同 BaSO_4 共同沉淀。当 Ba^{2+} 量超过 Pb^{2+} 的10倍以上, Pb^{2+} 全部掺入到 BaSO_4 晶格中, 形成

$\text{Ba}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{SO}_4 \end{smallmatrix}\right\rangle\text{Pb}$ 混晶沉淀^[2]。这种沉淀比 PbSO_4 更稳定^[2~3]。利用这一性质, 曾掩蔽 Pb^{2+} 直接螯合滴定 Zn^{2+} ^[2~5]。进一步研究发现, 在微酸性介质中加入 SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 可以定量释放Pb-EDTA中的EDTA, 生成更稳定的硫酸铅钡:



从而选择性地测定铅。然后以巯基乙酸(TGA)作释放剂, 可选择性的螯合滴定 Cu^{2+} ^[6]。经实验, 在同一试液、同一pH值下, 用同一指示剂和标准溶液中, 连续释放法螯合滴定Pb和Cu, 获得满意的结果。

一、实验方法

取相当于10mg Pb^{2+} 、10mg Cu^{2+} 的Pb和Cu标准溶液, 均置于一只300ml锥形瓶

中, 加入10~20ml 0.05mol/L EDTA, 加水至50ml, 摇动并放置3—5min (当含Fe、Al时, 应加热煮沸2—3min), 加15ml 25% 六次甲基四胺(pH为6), 5—10滴0.25% 二甲酚橙(XO), 1ml 0.2% CTMAB, 用0.015mol/L的Zn标准溶液滴定至由黄色突变为紫红色(不计读数)。立即加10ml H_2SO_4 (1+9)、5ml 20% BaCl_2 , 摇动30s并放置3—5min, 补加20ml六次甲基四胺缓冲溶液, 用Zn标准溶液滴定至突变紫红色, 为Pb量。当试液中有 Al^{3+} 或 Sn(IV) 时, 加10ml 10% NaF, 煮沸, 释放出的EDTA用Zn标准溶液滴定至Al、Sn量。再加10—15ml 20% TGA, 加热煮沸3—5min, 冷却, 用Zn标准溶液滴定至恰呈紫红色, 此为Cu量。

二、结果与讨论

1. 指示剂的选择 实验表明, 在pH5—7时, 应用XO-CTMAB为指示剂, 终点敏锐^[1], 不被 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 所封闭^[7]。由于 $\lambda_{\text{max}}^{\text{XO-CTMAB}} = 425\text{nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{XO}} = 435\text{nm}$; 而 $\lambda_{\text{max}}^{\text{Zn-XO}} = 570\text{nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{Zn-XO-CTMAB}} = 587\text{nm}$ 。

可见指示剂中加入 CTMAB 后使颜色变化时对比度的增加和吸光度的增大有利于终点判断。

2. H_2SO_4 的用量 实验表明, 用 SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 沉淀 Pb^{2+} 时, 5—15ml 1+9 的 H_2SO_4 , Pb 的回收率为 98.96—100.15%, 本试验选用 10ml。

3. BaCl_2 的用量 在 20mg Pb^{2+} 的试液中, 加入 5—15ml 20% BaCl_2 溶液为最佳。过多则影响终点观察, 过少使结果偏低。试液中的含 Pb^{2+} 量应控制在 5—20mg 为宜。

4. 释放剂用量与放置时间 在 15mg Pb^{2+} 的滴定溶液中, 依次加入 H_2SO_4 和 BaCl_2 溶液, 不可颠倒, 摇动 (或搅拌) 30s, 放置 2—40min, 回收率达 99.65% 左右, 选用 3—5min。实验表明, 加入 5—20ml 20% TGA 均可定量释放析出 Cu-EDTA 中 EDTA, 用量少于 5ml 则需延长煮沸时间; 一般煮沸时间 3~5min 为最佳; 用量超过 20ml 影响终点的敏锐, 选用 10—15ml 20% TGA 为宜。实验还证明了用巯基丙酸代替 TGA, 效果相同。

5. 选择性 实验表明, 大量 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Sn(IV) 、 Zn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Ti(IV) 、 Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zr(IV) 、 RE^{3+} 和 NO_3^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 等常见的阳阴离子, 不干扰测定。 $\text{Mn}^{2+} \geq 5\text{mg}$, $\text{Sr}^{2+} \geq 0.45\text{mg}$ 时, 干扰测定。用 TGA 释放 Cu^{2+} —EDTA 中的 EDTA 时, 只有 Sn(IV) 、 Bi^{3+} 干扰^[7], 但 Sn(IV) 可用 NaF 掩蔽, Bi^{3+} 在试样中含量甚微, 可以忽略不计。

三、样品分析

1. 铜合金及锡基合金中 Pb、Cu 的测定 称取 0.5000~1.0000g 试样, 置于 300ml 烧杯中, 加 30ml $\text{HCl}(1+1)$ 、5ml $\text{HNO}_3(1+1)$, 加热溶解后 (锡基合金需加 2—5g NaCl), 冷却, 以水稀释至 250ml 容量瓶中, 摇匀备用。吸取 25.00ml 试液, 置于 300ml 锥形瓶

中, 以下按实验方法进行。

2. 铅锌矿中 Pb、Cu 的测定 准确称取 0.2—0.5g 矿样, 置于聚四氟乙烯烧杯中, 加 10—15ml 浓 HNO_3 、5ml 浓 HCl , 加热煮沸, 滴加 1~2ml HF , 在电炉上蒸发至近干, 然后加 20ml $\text{HCl}(1+1)$, 加热溶解。冷却后, 定容于 250ml 容量瓶中, 稀释至刻度摇匀。吸取 50ml 试液于 300ml 锥形瓶中, 调节 pH 3—4, 以下按实验方法进行。

3. 标样及试样的测定结果见下表。

表 样品结果对照 (%)

样品名称及编号	标准值		本法测定结果	
	Pb	Cu	Pb	Cu
铜合金标样 (机字 205)	4.81	85.09	4.90	84.95
铜合金标样 (ZHPB212)	1.89	57.60	1.83	57.77
锡基合金标样 (BY2604-1)	12.15	4.84	12.08	4.79
甘肃西和县铅锌矿①	3.89	0.98	3.93	1.00
甘肃西和县铅锌矿① (管理样品)	10.25	1.81	10.14	1.89
甘肃成县铅锌矿①	5.03	—	5.09	—

① 标准值中铅的测定采用“GB1381—78”标准方法; 铜的测定采用“GB1378—78”标准方法。取分别测定 3 次的平均值。铜含量高时, 采用 0.05mol/L 锌标准溶液滴定。

参考文献

- [1] 王献科, 《冶金分析》, 8(4), 50, 1988.
 - [2] 上海材料研究所编著, 《金属材料化学分析》(第二分册), 机械工业出版社, 第 99 页, 1982.
 - [3] T·M·科尔索夫等著, 南京化工学院分析化学教研组译, 《定量化学分析》上册, 人民教育出版社, 第 328 页, 1981.
 - [4] 陈梅芳、肖满田, 《理化检验》(化学分册), 13(5~6), 13, 1977.
 - [5] 易京扬等, 《理化检验》(化学分册), 19(3), 34, 1983.
 - [6] K. N. Rao et al., Talanta, 31(8), 469, 1984.
 - [7] 王献科, 《分析实验室》, 7(3), 31, 1988.
- 〈收稿日期: 1989 年 8 月 30 日〉

Selective Chelatometric Titration of Lead and Copper

Wang Xianke

(Institute of Design and Research, Lanzhou Steel Plant)

EDTA is added to the sample solution and the excess is removed by titration at pH 5—7 with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (XO-CTMAB indicator). H_2SO_4 and 20% BaCl_2 are added to decompose Pb-EDTA chelate and Pb is indirectly determined by titration with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, then thioglycollic acid is added to displace Cu-EDTA chelate and Cu determined with the same titrant. The method is selective and has been used for the analysis of alloys and ores.

Key words: lead and copper determination, chelatometric titration