

锡的螯合滴定

王献科

兰州钢厂设计研究所, 730020

摘要 本文用巯基乙酸(TGA)或柠檬酸(Cit)定量释放Sn-EDTA中的EDTA,选择性的螯合滴定法测定样品中的Sn。大量金属离子(除 Bi^{3+} 外)包括 Al^{3+} 、 Th(IV) 、 Zr(IV) 和 ΣRE ,均不干扰。选用二甲酚橙-溴化十六烷基吡啶(CPB)为指示剂,终点清晰、敏锐。已成功地测定高铝锡合金、锡铅锡合金、锡基合金和锡精矿中的Sn。

一、实验方法

吸取5.00ml含Sn 5.00mg/ml的标准溶液于250ml锥形瓶中,加15-20ml 0.02mol/L EDTA,加10ml 10%丙三醇,以水稀释至80ml,摇匀,静置5min。滴加1-3滴0.5% α -二硝基酚溶液,用缓冲溶液(30% $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, pH 5-6)调节溶液由无色变黄色,并过量5-10ml,再滴加3-5滴二甲酚橙(XO),加1.5ml 0.5% CPB,用0.01 mol/L标准 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴定至溶液由黄绿变为紫红(不计读数)。加5ml 20% TGA(或者加10ml 20% Cit),加热煮沸4-5min,冷却。加10ml缓冲液,用0.01 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定释放出的EDTA,根据第二次滴定时 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的用量求得Sn量。

二、实验条件的选择

1. 释放剂的用量 实验表明,5-10ml

20% TGA或者5-20ml 20% Cit,均可定量释放Sn-EDTA螯合物中的EDTA。前者少于3ml,后者用量少于5ml,则需延长煮沸时间;用量超过20ml,都影响终点的观察。为此选用5ml的20% TGA作释放剂或者10ml 20%的Cit。实验证明,用巯基丙酸代替TGA,酒石酸代替Cit,效果相同。其中TGA作释放剂,终点最敏锐。

2. 指示剂的选择 只用二甲酚橙作指示剂^[1],易受 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等的封闭,终点不明显。而用二甲酚橙-CPB混合指示剂,则克服了上述缺点^[2],其中加入少量甲基百里酚蓝(MTB)(即XO:MTB=3:1)作混合指示剂更加敏锐。

3. pH值与煮沸时间 实验表明,10-30ml 30% $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 缓冲液使终点敏锐、结果一致。为了控制一致,以 α -二硝基酚

为指示剂,滴加30%缓冲液使溶液由无色变黄色(pH 4.4),并过量5—10ml,此时pH 5.5左右。加入TGA或Cit后,加热煮沸2—7min,均可使Sn-EDTA中的EDTA定量释放,选用煮沸时间为4—5min。

4. 干扰离子的影响 使用两种释放剂,按选定条件,至少50mg的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Th(IV) 、 Zr(IV) 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Er^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 等以及大量 K^{+} 、 Na^{+} 、 NH_4^{+} 、 NO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 Cl^{-} 等均不干扰测定。用TGA作释放剂时50mg Fe^{3+} 、100mg Ti(IV) 不干扰,少于5mg Mn^{2+} 也不干扰。由于TGA也能将 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 从EDTA螯合物中定量释放^[2],引起干扰,在滴定前加入5ml 15%硫脲、0.03g抗坏血酸和0.3mg邻菲罗啉,可有效地掩蔽30mg Cu^{2+} ,但 Bi^{3+} 仅在3 μg 以下不干扰,使方法应用范围受到一定限制。当用Cit作释放剂时,20mg Fe^{3+} 、5mg Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 不干扰,除 Ti(IV) 、 Sb^{3+} 干扰外,其它阳、阴离子均不干扰。在滴定前加苦杏仁酸可掩蔽 Ti(IV) , Sb^{3+} 在一般试样中含量甚微可忽略不计。

当有 Al^{3+} 存在时,为使其与EDTA定量螯合,加过量EDTA并调节pH 2.2—3.5后煮沸2—3min。

三、样品分析

1. 分析手续 称取试样0.2500g,于200ml烧杯中,加10ml 1:1 HCl和5ml 1:1 HNO_3 ,滴加数滴 H_2O_2 (30%),低温加热溶解。以5% KCl溶液稀释至200ml容量瓶中,摇匀。吸取20.00ml试液于250ml锥形瓶中,加15ml 0.02mol/L EDTA,以下按实验方法进行。

2. 分析结果 方法的准确度、精密度和测定结果见下表。

表 试样分析结果(Sn%)

试样名称	原结果 ^①	平均值 (n=5-7)		相对标准偏差	
		TGA法	Cit法	TGA法	Cit法
高铅锡合金	20.50	20.46	20.46	4.25	4.69
锡铅锡BY64-1	49.53	49.55	49.50	2.12	4.26
锡基合金BH-2	82.57	82.61	—	2.24	—
铸造锡基合金2604-12	69.10	69.15	68.98	0.26	6.83
铜合金202#	5.90	5.89	5.95	1.36	7.06
锡精矿	10.13	10.09	10.21	5.23	6.24

① 锡铅锡BY64-1、锡基合金BH-2、铸造锡基合金2604-12和铜合金202#为部级标样。

参考文献

- [1] K. N. Rao et al., Talanta, 31(6), 469, 1984.
- [2] 王献科,《分析试验室》, 7(3), 31, 1988.

〈收稿日期: 1989年4月10日〉