

# 隐蔽剂在螯合滴定中的应用

## Ⅱ 以DCTA为螯合剂在pH为4时丙二酸隐蔽铝的性能

陈永兆 陈焕光 赖志辉 王绍恩

(化学系)

### 摘 要

本文研究了以DCTA为螯合剂,丙二酸在pH值为4时隐蔽铝的性能,并用DCTA—丙二酸隐蔽法间接滴定铝。除发现铁、钛、钍、铈、铀、镉、镍、钴、锌、铅和锰等金属离子可共存外,还允许有大量钙、镁(300毫克以上)共存,特别适宜于含大量钙、镁的样品中铝的快速测定。

我们在文[1]中曾根据理论与实验首次证明,以环己烷二胺四乙酸(DCTA)为螯合剂时,在pH5.5丙二酸只能隐蔽铝;用DCTA—丙二酸隐蔽法间接滴定铝时铈、钍、锡、钛、铁、稀土、钍、镍、铜、锌、镉等三十种金属离子不干扰,方法的选择性特别高,比现在常用的EDTA—氟化物置换滴定铝的方法<sup>[2,3,4]</sup>优越得多。本文进一步研究丙二酸在pH3.5至4.0时对铝的隐蔽性能,并用DCTA—丙二酸隐蔽法间接滴定铝,除发现铁、钛、钍、铈、铀、镉、镍、钴、锌、铅和锰等金属离子可共存外,还允许有大量钙、镁(300毫克以上)共存(在pH5.5滴定只允许5毫克钙和6毫克镁存在<sup>[1]</sup>)。这使本法能在含大量钙和镁的试样中进行铝的快速测定。

### (一) 主要试剂(未经说明的试剂均为分析纯)

(1) 0.02000M铋基准溶液:称取经烘干的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (99.99%)2.3279克,用20毫升1:3 $\text{HNO}_3$ 加热溶解,以1:100硝酸溶液稀释至500毫升。

(2) 0.02M DCTA标准溶液:称取DCTA7.0克和NaOH1.5克,以水加热溶解,冷却后用水稀释至1升。以二甲酚橙为指示剂;用基准铋溶液标定。

(3) 0.02M硝酸铋溶液:称取 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  9.7克,用与配制铋基准溶液相同的方法配成1升。以二甲酚橙为指示剂,用DCTA标准溶液标定。

(4) 铝标准溶液(1毫克/1毫升):配制方法见文献[1]。

(5) 10%丙二酸溶液,用NaOH调至pH约为4。醋酸—醋酸钠缓冲溶液(pH3.5和4.0)。0.4%二甲酚橙水溶液。

• 本文1983年3月收到,赖志辉和王绍恩是本校1982年毕业生。

## (二) 丙二酸对铝的隐蔽能力的试验

文献[1]中在pH5.3—5.7试验丙二酸的隐蔽性能时,是以锌为参考离子,隐蔽铝后用DCTA滴定锌离子,观察锌的回收量而判别其隐蔽性能。本试验用铋溶液,在pH3.5和4.0时 $\text{Bi}^{3+}$ 极易水解,不能用直接滴定法作丙二酸隐蔽铝的试验,只能用回滴法(由于铜和丙二酸的络合物的稳定常数高达 $10^{7.27}$ ,故铜不宜作为参考离子),具体步骤如下:

在烧杯中加入一定量的铝和丙二酸,摇匀后放置5分钟。加入一定量的DCTA溶液和适量的水(使终点时体积约为100毫升)。用饱和醋酸钠溶液调至pH4(或3.5),加入pH4(或3.5)的缓冲溶液10—15毫升和5滴二甲酚橙溶液,用标准硝酸铋溶液滴定至黄变橙红色终点。根据消耗标准铋溶液的用量可计算DCTA溶液的回收量,以观察丙二酸对铝的隐蔽能力。根据下式计算: $V_{\text{DCTA}} = T \cdot V_{\text{Bi}}$ ,  $V_{\text{DCTA}}$ 为DCTA溶液的回收毫升数,  $V_{\text{Bi}}$ 为滴定时所耗的铋溶液的毫升数,  $T$ 为每毫升铋溶液相当于若干毫升DCTA溶液。结果列于表1。

表1 丙二酸隐蔽铝的能力的试验(pH4)

| 加入铝量<br>(毫克) | 10%丙二酸<br>(毫升) | 0.02MDCTA(毫升) |       |       | $V_{\text{Bi}}$ | $T$   |
|--------------|----------------|---------------|-------|-------|-----------------|-------|
|              |                | 加入            | 测得*   | 差值    |                 |       |
| 5            | 5              | 5.00          | 4.98  | -0.02 | 4.68            | 1.064 |
| 8            | 5              | 5.00          | 4.97  | -0.03 | 4.67            |       |
| 15           | 10             | 5.00          | 5.00  | 0     | 4.70            |       |
| 25           | 10             | 5.00          | 4.99  | -0.01 | 4.69            |       |
| 30           | 10             | 5.00          | 4.95  | -0.05 | 4.65            |       |
| 35           | 15             | 5.00          | 5.00  | 0     | 4.70            |       |
| 40           | 15             | 5.00          | 4.97  | -0.03 | 4.67            |       |
| 5            | 5              | 10.00         | 9.96  | -0.04 | 9.36            | 1.064 |
| 5            | 10             | 10.00         | 9.99  | -0.01 | 9.39            |       |
| 10           | 10             | 10.00         | 9.95  | -0.05 | 9.35            |       |
| 15           | 10             | 10.00         | 9.93  | -0.07 | 9.33            |       |
| 15           | 15             | 10.00         | 9.97  | -0.03 | 9.37            |       |
| 30           | 15             | 10.00         | 9.96  | -0.04 | 9.36            |       |
| 40           | 15             | 10.00         | 9.84  | -0.16 | 9.25            |       |
| 5            | 10             | 15.00         | 14.96 | -0.04 | 13.93           | 1.074 |
| 10           | 10             | 15.00         | 14.92 | -0.08 | 13.89           |       |
| 10           | 15             | 15.00         | 14.96 | -0.04 | 13.93           |       |
| 20           | 15             | 15.00         | 14.90 | -0.10 | 13.87           |       |

●均为两次滴定的平均值。

## 讨论:

1. 丙二酸和DCTA对铝都有络合能力,但丙二酸强得多。两者共存时DCTA必然

降低铝—丙二酸络合物的稳定性,使丙二酸隐蔽铝的能力降低。从表2可知使用1克丙二酸有5毫升0.02M DCTA共存时可以隐蔽25毫克的铝,而有15毫升DCTA时只能隐蔽5毫克的铝。用1.5克或0.5克丙二酸也有类似情况。所以用丙二酸隐蔽铝用回滴法滴定其他金属离子时,以使用不超过10毫升的过量0.02M DCTA溶液为宜,使丙二酸隐蔽铝的能力不致下降太多。

表2 DCTA存在量对丙二酸隐蔽铝的影响

| 丙二酸用量<br>(克) | 存在0.02M DCTA量<br>(毫升) | 隐蔽铝量<br>(毫克) |
|--------------|-----------------------|--------------|
| 1.5          | 5                     | 40           |
|              | 10                    | 30           |
|              | 15                    | 10           |
| 1.0          | 5                     | 25           |
|              | 10                    | 10           |
|              | 15                    | 5            |
| 0.5          | 5                     | 8            |
|              | 10                    | 5            |
|              | 15                    | 5            |

2. 曾在pH3.5进行隐蔽试验,发觉丙二酸的隐蔽能力与在pH4.0的差别不大,但终点突跃以在pH4较为明显,故选用pH4为宜。

3. 曾试验在以丙二酸隐蔽铝后调至pH4才加入DCTA溶液然后滴定。按这一操作程序,可使丙二酸隐蔽铝的能力增加,因铝一经与丙二酸络合,DCTA的影响便减少。例如,使用1.5克丙二酸,有5毫升DCTA溶液时可隐蔽70毫克铝,如按前面所提出的步骤,即加入DCTA后才调高至pH4,则只能隐蔽40毫克的铝。但是如果有其他金属离子共存时,不先加DCTA就调高pH,有些离子便会水解。因此,本法是先加入丙二酸,放置5分钟,加入DCTA,然后才调高pH。

### (三) DCTA—丙二酸隐蔽法间接滴定铝

曾在pH4用DCTA络合铝后以丙二酸置换与铝络合的DCTA以测定铝,虽经长时间放置或煮沸,置换反应仍不完全,因此制订了DCTA—丙二酸隐蔽法,具体步骤如下:

取含铝溶液A、B两等份。于A溶液中加入 $V_A$ 毫升0.02M标准DCTA溶液(络合铝和其他金属离子后仍有适当过量)。于B溶液中加入10至15毫升10%丙二酸溶液以隐蔽铝,摇匀,放置5分钟,加入DCTA溶液 $V_B$ 毫升(以能络合溶液中的其他金属离子后过量不超过10毫升为宜)。用饱和醋酸钠溶液或1:1氨水将两份溶液调至pH4,分别加入醋酸钠缓冲液10毫升和二甲酚橙溶液4滴。用标准铋溶液滴定A溶液至黄变橙红色为

终点, 消耗铋溶液为  $V_A'$  毫升; 滴定B溶液至黄变橙色为终点, 消耗铋溶液为  $V_B'$  毫升。根据两次滴定, 用下式求出铝的含量:

$$\text{铝毫克数} = \left[ \left( M_{\text{DCTA}} V_A - M_{\text{Bi}} V_A' \right) - \left( M_{\text{DCTA}} V_B - M_{\text{Bi}} V_B' \right) \right] \times 26.98$$

$M_{\text{DCTA}}$  和  $M_{\text{Bi}}$  分别为标准DCTA和铋溶液的摩尔浓度, 26.98为铝的原子量。铝的测定结果列于表3。

表3 DCTA—丙二酸隐蔽法测定铝的结果

| 加入铝量<br>(毫克) | 10%丙二酸(毫升) |    | DCTA(毫升) |       | 耗铋量(毫升) |        | 测得铝<br>(毫克) | 差值<br>(毫克) |
|--------------|------------|----|----------|-------|---------|--------|-------------|------------|
|              | A          | B  | $V_A$    | $V_B$ | $V_A'$  | $V_B'$ |             |            |
| 5.00         | 0          | 10 | 10.00    | 10.00 | 0.53    | 9.08   | 4.96        | -0.04      |
| 5.00         | 0          | 10 | 10.00    | 10.00 | 0.53    | 9.10   | 4.97        | -0.03      |
| 10.00        | 0          | 15 | 20.00    | 10.00 | 1.00    | 9.09   | 9.97        | -0.03      |
| 10.00        | 0          | 15 | 20.00    | 10.00 | 1.00    | 9.08   | 9.96        | -0.04      |

注:  $M_{\text{DCTA}} = 0.01956M$ ,  $M_{\text{Bi}} = 0.02149M$ 。

#### (四) 其他金属离子存在下对铝的测定的影响

操作步骤和计算如(三)。只是在两份溶液中加入一定量的其他金属离子。B液如铝量为5毫克时用5毫升10%丙二酸溶液隐蔽, 为10毫克则用10毫升。结果列于表4。

讨论:

1.  $\text{Fe}^{3+}$ —DCTA络合物为黄色, 铁量超过20毫克时溶液的底色过深, 使终点变为橙黄色, 不易判断。

2. 过氧钛离子与DCTA络合呈深黄色, 钛量超过3毫克时, 溶液黄色过深, 亦使终点不易判断。

3. 本法只允许2毫克的锰共存, 因在pH4  $\text{Mn}^{2+}$ 与DCTA部分络合, 故在近终点时滴定速度要慢一些, 使铋能完全置换与DCTA络合的锰, 以变色一分钟后颜色不退为终点。如果在pH3.6滴定, 则可容许4毫克的锰共存。

4. 有铜、镍、钴、锌和铝共存时, 终点由黄色变橙红色是明显的, 但放置几十秒钟后逐渐退色。这是由于铋离子能置换为DCTA络合的上述离子, 而这些离子又能与丙二酸络合(它们的lgK值在 $10^3$ 至 $10^6$ 之间), 使与二甲酚橙所形成的颜色逐渐退去。在接近终点时, 注意充分搅拌, 适当加快滴定速度, 滴定至整杯溶液变色即为终点, 这时仍能得到满意的结果。

5. 本法的最大优点是允许大量钙和镁(300毫克以上)共存, 使能适用于含钙镁高的试样。

表4 其他离子存在下测定铝的结果 (pH4)

| 共存离子<br>(毫克)         | 铝量 (毫克) |      |       | 附注                                   |
|----------------------|---------|------|-------|--------------------------------------|
|                      | 加入      | 测得   | 差值    |                                      |
| Fe <sup>3+</sup> 15  | 5.00    | 5.00 | 0     | 终点明显<br>●表示最高共存量(下同)                 |
| 15                   | 10.00   | 9.99 | -0.01 |                                      |
| 20*                  | 5.00    | 4.96 | -0.04 |                                      |
| Ti <sup>4+</sup> 2   | 5.00    | 4.99 | -0.01 | 加几滴30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| 3*                   | 5.00    | 5.00 | 0     |                                      |
| Th <sup>4+</sup> 5   | 5.00    | 5.05 | +0.05 | 终点明显                                 |
| Zr <sup>4+</sup> 5   | 5.00    | 5.03 | +0.03 |                                      |
| Bi <sup>3+</sup> 12  | 5.00    | 4.99 | -0.01 |                                      |
| Cu <sup>2+</sup> 5   | 5.00    | 5.00 | 0     |                                      |
| Ni <sup>2+</sup> 5   | 5.00    | 5.00 | 0     | 终点明显, 放置几十秒钟后会<br>逐步退色               |
| Co <sup>2+</sup> 5   | 5.00    | 5.00 | 0     |                                      |
| Zn <sup>2+</sup> 5   | 5.00    | 4.97 | -0.03 |                                      |
| Pb <sup>2+</sup> 10  | 5.00    | 5.00 | 0     |                                      |
| Mn <sup>2+</sup> 2*  | 5.00    | 4.98 | -0.02 |                                      |
| 4*                   | 5.00    | 4.96 | -0.04 | 在pH3.6滴定                             |
| Ca <sup>2+</sup> 150 | 5.00    | 4.98 | -0.02 | 终点明显, 稳定                             |
| 300                  | 5.00    | 4.99 | -0.01 |                                      |
| Mg <sup>2+</sup> 300 | 5.00    | 5.00 | 0     |                                      |

### (五) 用本法测定样品中的铝

#### (1) 镁合金中铝的测定

准确称取0.5克试样, 用20毫升1:3盐酸加热溶解, 冷却后稀释至250毫升。吸取25毫升试液两份, 隐蔽铝的一份加1克丙二酸, 以下按(三)方法滴定铝。结果列于表5。

#### (2) 铜合金中铝的测定

准确称取0.35克试样, 用12毫升2:1盐酸和几滴30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>加热溶解, 煮沸至无小气泡发生, 冷却后稀释至250毫升。吸取25毫升试液两份(每份含铜不超过30毫克为宜), 分别加入20滴5%抗坏血酸和20毫升10%硫脲溶液以隐蔽铜, 隐蔽铝的一份加1克丙二酸, 以下按(三)方法滴定铝。结果同列于表5。

#### (3) 水泥熟料中铝的测定

准确称取0.6克试样于烧杯中, 加水约20毫升, 用玻棒将块粒搅碎, 加6毫升1:1盐酸及5滴浓硝酸, 加热溶解, 冷却, 稀释至250毫升。吸取25毫升试液两份, 隐蔽铝的一份加丙二酸1克, 以下按(三)方法滴定铝。结果列于表6。

表 5 镁合金和铜合金中铝的测定结果

| 样品名称              | 本法测得 Al%                                  |      | 标准值  | 差值    | 附 注   |
|-------------------|---|------|------|-------|---|
|                   | 个别值                                       | 平均值  | Al%  | Al%   |   |
| By2402—1<br>铸造镁合金 | 5.74, 5.78,<br>5.75, 5.78,<br>5.74, 5.78  | 5.76 | 5.81 | -0.05 | 其它成份含量(%):<br>Zn 2.27, Si 0.02, Fe 0.026,<br>Cu 0.087, Mn 0.20, 余量为 Mg  |
| By2054—1<br>铜合金   | 9.99, 9.99,<br>10.01, 9.92,<br>9.99, 9.90 | 9.97 | 9.99 | -0.02 | 其它成份含量(%):<br>Si 0.18, Fe 4.34, Mn 0.48,<br>Zn 0.49, Ni 4.36, Sn 0.17,<br>Sb 0.053, pb 0.053, P 0.11,<br>余量为 Cu |

(4) 硅酸盐和铝土中铝的测定

准确称取 0.5 克试样于银坩锅中, 用氢氧化钠熔融, 沸水洗脱, 硝酸溶解, 稀释至 250 毫升。硅酸盐取 25 毫升试液两份, 隐蔽铝的一份加 1 克丙二酸; 铝土取 10 毫升试液两份, 隐蔽铝的一份加 1.5 克丙二酸。以下按(三)方法滴定铝。结果同列于表 6。

表 6 水泥熟料、硅酸盐和铝土中铝的测定结果

| 样品名称        | 本法测得 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %                   |       |       | 原测得                              | 附 注   |
|-------------|---|-------|-------|----------------------------------|---|
|             | 个别值   | 平均值   | 标准偏差  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % |   |
| 水泥熟料        | 5.24, 5.27,<br>5.31, 5.33,<br>5.24, 5.33,<br>5.30, 5.35 | 5.30  | 0.042 | 5.39                             | 是广州水泥厂一般样品, 原测得(%): CaO 65.48, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.56(含 Ti)。我们用苦杏仁酸置换法测得含 TiO <sub>2</sub> 0.27, 换算成 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 为 0.17, 故样品含 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 为 5.39 |
| 硅酸盐<br>B017 | 13.93, 13.95,<br>13.90, 13.90,<br>13.92                 | 13.92 | 0.021 | 13.90<br>14.23<br>14.16          | 是广东地质局管理样, 原测得 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %: 13.90, 14.23, 14.16, 是三个不同单位的分析结果  |
| 铝土<br>B025  | 49.81, 49.97,<br>49.85, 50.07,<br>49.72, 50.03          | 49.91 | 0.14  | 49.92<br>50.34                   | 是广东地质局管理样, 原测得 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %: 49.92, 50.34, 是两个不同单位的分析结果   |

从以上测定结果看, 利用 DCTA—丙二酸隐蔽法可以测定复杂物质中高低含量的铝, 比沉淀分离法<sup>[5]</sup>或常用的 EDTA—氟化物置换滴定法简便、快速、准确。在 pH5.5 用此法测定铝的优点是选择性十分高, 但钙、镁分别仅能允许 5 和 6 毫克共

存<sup>(1)</sup>，本试验是在PH4进行，可容许有大量钙、镁(300毫克以上)存在，故能直接测定含CaO高达65.48%的水泥熟料的铝。

### 参 考 文 献

- [1] 陈永兆, 陈焕光等, 庆祝中国化学会五十周年学术报告会论文摘要集, 第376页, 中国化学会编, 1982年。  
[2] I. Sajo, *Magyar Kem. Folyoirat*, 60(1954), 268. *A.A.*, 2, 1474(1955).  
[3] Ch. Cimerman, A. Alon and J. Mashall, *Talanta*, 1(1958), 314.  
[4] В.И. Тихонов, В.А.Будниченко, *ЖАХ.*, 29(1974), 868.  
[5] A.M.Amin, *Chemist-Analyst*, 44(1955), 66.

## The Uses of Masking Agents in Chelometry

### XII. The Masking Properties of Malonic Acid Towards

#### Aluminium at pH 4 Using DCTA as the Titrant

*Chen Yongzhao*      *Chen Huanguang*  
*Lai Zhihui*          *Wang Shaoen*

### Abstract

In the previous paper<sup>(1)</sup> we found that when 1,2-diamino-N,N,N',N'-tetraacetic acid (DCTA) was used as the titrant, malonic acid could only mask Al at pH 5.5 and using the DCTA-malonic acid masking method for the indirect titration of Al, over thirty metal ions, such as Zr, Th, Sn, Ti, Fe, RE., Co, Ni, Cu, Zn, etc. will not interfere. The selectivity of the titration is exceptionally high. In this paper, we further report that at pH 3.5-4 malonic acid is also a good masking agent for Al. When we used the DCTA-malonic acid masking method for the indirect titration of Al, the selectivity is also very high, and particularly it allows over 300 mg of Ca or Mg present. we have tested that this method is suitable for the determination of Al in magnesium alloys, copper alloys, silicates, bauxites, especially good for cement with high content of CaO, without any separation.