

四、温度的影响：温度在13℃~18℃时，钛(IV)的回收率达最大值并能定量回收。

五、共存离子的影响： Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Zr^{4+} 等许多离子不干扰钛(IV)的测定，稀土元素则严重干扰。铝(III)的存在使预滴定和测定的曲线都较一般的斜，等量的氯离子干扰不大，但大于此量则严重干扰，并在电极上生成不溶的氯化亚汞，使指示电极不稳定，电解池中存在大量的 SO_4^{2-} (0.2毫克/毫升)不干扰测定。

六、精密度和准确度：对于10.86微克的钛(IV)6次测定的相对平均偏差为0.4%，对于4~35微克钛(IV)测定的相对误差为0.1~0.4%。

七、钛铁合金中钛的测定：钛铁合金溶解后，不经分离，直接测定钛(IV)，对于含钛40.24%和38.80%的二种标样六次测定的平均结果，前者为40.35%，后者为28.82%。

参 考 文 献

- [1] C. Sheytanov, M. Noshkova, *Anal. Chim. Acta*, 52 (1970), 455.
 [2] 陈永兆、李焕然, 化学学报, 31 (1965), 397.
 [3] 莫金垣, 化学学报, 38 (1980), 313.

IV. 微量钍及铈、钍连续库仑络合滴定

莫金垣 林植青 吴梅英 何永斌 汤风庆
 (化学系)

现有钍(IV)^(1,2)和铈(III)⁽³⁾的库仑络合滴定是用电生的EDTA或Fe(II)-EDTA来滴定，但选择性不高。本文研究了用电生汞(II)滴定被柠檬酸置换出与钍络合的EDTA和用苹果酸置换出铈(III)络合的EDTA，实现了铈(III)、钍(IV)连续库仑络合滴定。

实 验

一、仪器和试剂：

恒电流源，计时器，电解池，双极化汞电极及pH计等^(3,4)。所用试剂全部为分析纯。

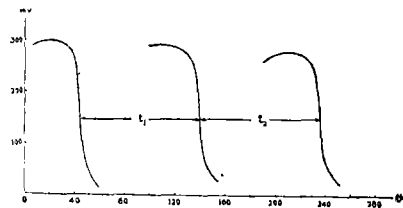
二、测定步骤:

(1) 钍的测定

于电解池阳极室中加入0.8毫升电解溶液(0.01M Hg(II)—EDTA 和 0.05M 乙酸钠, pH = 6), 0.2毫升0.004M EDTA和一定量的钍标准溶液, 开动电磁搅拌器, 接通指示电路, 记下pH计所示的电位差, 断续接通恒电流电源和计时器, 用汞阳极电生的汞(II)回滴过量的EDTA, 并同时记下电解时间和相应的指示电极间的电位差, 直至终点电位突跃。然后加入一定量的0.02M柠檬酸溶液, 待指示电极间的电位差升至最高, 重复上述步骤, 直至第二个终点电位突跃。画出两电位差——时间曲线。于两曲线突跃的平行部分中间求得电解时间。根据法拉第电解定律计算钍量。

(2) 铈(III)、钍(IV)连续测定

同钍的测定步骤, 仅于第一个终点电位突跃之前, 除加入一定量标准钍(IV)溶液外, 还加入一定量的标准铈(III)溶液, 当第一个终点电位突跃后, 把加入一定量柠檬酸改为加入一定量10%苹果酸, 直至第二个终点电位突跃, 然后才加入一定量0.02M柠檬酸溶液, 再重复上述步骤, 直至第三个终点电位突跃。画出三条电位差——时间曲线(如右图)。量取第一、第二两曲线平行部分中间的铈(III)滴定时间(t_1)和第二、第三两曲线平行部分中间的钍(IV)滴定时间(t_2), 分别按法拉第电解定律计算得铈和钍量。



铈(III)、钍(IV)连续库仑络合滴定

t_1 : 铈的滴定时间, 铈(III), 34.42微克

t_2 : 钍的滴定时间, 钍(IV), 57.40微克

恒电流: 500.1微安

结果和讨论

一、pH的影响: 在pH5.5~6.5之间, 钍的回收率最大, 且终点电位变化明显。

二、柠檬酸用量的影响: 柠檬酸的适宜用量是柠檬酸与钍的克分子比 ($M_{柠檬酸}/M_{钍}$) 为6~22。

三、电流密度对电流效率的影响: 电流密度小于3毫米/厘米²能达到100%电流效率, 而能定量回收钍。

四、共存离子的影响: Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 等不干扰钍(IV)的测定, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 等则严重干扰。当有稀土元素存在时, 可加入适量苹果酸隐蔽剂, 铈:钍为0.43:1~21.8:1, 均能很好地测定钍。

五、精密度: 测定71.68微克钍五次的相对平均偏差为0.34%, 相对标准偏差为0.43%。测定1微克钍的相对误差为3%。

六、铈(III)、钍(IV)的连续库仑滴定: 按测定步骤(2)进行铈(III)、钍(IV)的连续库仑滴定, 结果见下表。

铈(III)、钇(IV)连续库仑滴定

苹果酸 用量 $\left(\frac{M_{\text{体}}}{M_{\text{苹}}}\right)$	柠檬酸 用量 $\left(\frac{M_{\text{檸}}}{M_{\text{鈣}}}\right)$	铈(III)				钇(IV)			
		加入量 (微克)	测得量 (微克)	误差		加入量 (微克)	测得量 (微克)	误差	
				绝对 (微克)	相对 (%)			绝对 (微克)	相对 (%)
76	20	74.10	73.70	-0.40	-0.50	57.40	57.80	+0.40	+0.70
76	20	34.40	34.42	+0.02	+0.06	62.13	62.09	-0.04	-0.06
76	20	27.52	27.31	-0.21	-0.76	62.13	62.40	+0.27	+0.43
76	20	24.70	24.90	+0.20	+0.81	57.40	56.90	-0.50	-0.87
76	20	20.74	20.28	-0.46	-2.22	62.13	62.29	+0.16	+0.26
76	20	13.76	13.80	+0.04	+0.29	62.13	61.95	-0.18	-0.29
76	20	6.88	6.90	+0.02	+0.29	62.13	61.84	-0.29	-0.47
76	20	3.44	3.56	+0.12	+3.49	62.13	61.94	-0.19	-0.31

参 考 文 献

- [1] П.А. Церковничкая, Е. Жу-цзю, Жур. Анали. Хим., 138 (1963), 822.
 [2] G.C. Goode, W.T. Jones, Anal. Chim. Acta, 38 (1967), 363.
 [3] R.G. Monk, K.C. Steed, Anal. Chim. Acta, 26 (1962), 305.
 [4] 莫金垣, 化学学报, 38 (1980), 313.