

# 隐蔽剂在螯合滴定中的应用\*

## Ⅷ. 錫精矿中錫的络合滴定 —以乳酸为隐蔽剂—

陈永兆 謝鏡明 陈佩玲 譚观河  
(化学系)

錫的测定,特别是矿石中錫的测定常用碘量法。有关碘量法测定錫的干扰问题、提高准确度问题,以及应用络合滴定法等,周伯勁<sup>(1)</sup>已有总结。

利用络合滴定法测定錫是较为快速而又准确的方法。以往报导,多适宜于纯錫或合金中錫的测定。由于矿石成分较为复杂,滴定其中的錫尚缺乏有效办法。通过试验,我们曾发觉乳酸<sup>(2)</sup>对錫(Ⅳ)有较强的络合能力,在铅、锌、铜、铋、镉、镍、钴、铈等离子存在下乳酸能定量置换络合錫的EDTA,已成功地应用于测定錫基或铅基合金中的錫,以及合金中铜、錫、铅的连续滴定<sup>(3)</sup>。本文改进上述方法,使用乳酸也能快速、准确地测定錫精矿中的錫。

## 实 验 部 分

### 一、试剂

1. 标准錫溶液:准确称取1克纯錫(99.98% 广州冶炼厂出品),在水浴上加热溶于50毫升1:1盐酸中,以7—10%盐酸溶液稀释至1升,每毫升含錫约1毫升。

2. 0.02000M 锌溶液,以99.99%纯锌配制;

0.02000M EDTA溶液,以标准锌溶液标定;

0.02000M 硝酸铅溶液,用标准EDTA溶液标定。

3. 二甲酚橙的纯化与配制:取0.65克市售二甲酚橙,用50毫升水溶解。加2毫升浓盐酸沉淀杂质,过滤,以2%盐酸洗沉淀四次,滤液以1:5氨水中和至pH6左右,稀释至100毫升。此溶液约为0.5%。由于分离了半二甲酚橙等杂质,提纯后的二甲酚橙指示终点极为明显,溶液可使用一个月。

4. pH5.4六次甲基四胺缓冲液:取30克六次甲基四胺溶于100毫升水中,用1:1盐酸调至pH5.4。

5. 1:4乳酸或乳酸钠溶液:调至pH5.4待用。分析纯而又无色的可直接使用。粗

\*第Ⅷ报见本刊1979,4,29; 陈佩玲、譚观河是分析专业1978年毕业学生。

品带棕色，含有微量铁等杂质，要真空减压蒸馏，收集120—125°/14毫米馏份（沸点为122°/14毫米）。也可测定粗乳酸或乳酸钠的杂质含量。其方法为：取10毫升0.2M硝酸铅溶液分别加入0、5、10、15、20毫升1:4乳酸，以二甲酚橙为指示剂用标准EDTA溶液滴定。比较有与没有乳酸的滴定结果，便可求出乳酸含杂质金属相当于若干毫克锡。本试验用粗品乳酸（广州试剂厂），经测定，结果列于表一。

表一 乳酸含杂质金属的测定结果

1:4乳酸用量 (毫升)	耗0.02042MEDTA (毫升)	杂质金属所耗的 EDTA (毫升)	相当于锡 (毫克)
—	9.45	—	—
5	9.46	0.01	0.024
10	9.48	0.03	0.07
15	9.50	0.05	0.12
20	9.52	0.07	0.17

每次滴定10.00毫升0.01930M硝酸铅溶液

本法是用乳酸置换络合锡的EDTA，用铅溶液滴定释出的EDTA从而计算锡量。如乳酸含杂质金属，会消耗一些释出的EDTA而使结果偏低。多次试验，如使用未经真空蒸馏的乳酸，则结果总是偏低；加回表一的校正值后，结果就准确。

## 二、锡精矿中锡的滴定

准确称取0.5克矿样，置于预先置有2克氢氧化钾的银坩锅中，加过氧化钠5克，混匀后再覆盖1克，置于450℃茂福炉中，升温至700℃，熔融20分钟。取出稍冷，用80毫升水浸取，以1%盐酸洗净坩锅，加入30毫升浓盐酸以溶解氢氧化物。以1%盐酸稀释至250毫

表二 放置时间对乳酸分解Sn—EDTA螯合物的影响

加入乳酸和80—90%铅 放置时间(分钟)	测得锡量 (毫克)
0	4.47
5	7.83
15	9.93
20	10.59 10.60
30	10.60
60	10.60

每试验加入10.58毫克锡，用乳酸10毫升

升待用(有AgCl沉淀，可吸取清液滴定)。

吸取上述制备液10至25毫升，加入过量0.02MEDTA溶液(约过量50%)和水30毫升，用饱和的六次甲基四胺溶液在pH计上调至pH5.4，加入10毫升pH5.4的六次甲基四胺缓冲液和两滴二甲酚橙，以0.02M硝酸铅滴定至紫红色(不记读数)。加入半滴EDTA以消除过量的铅。继加入10毫升1.4乳酸溶液(取25毫升制备液的加20毫升)和等于置换络合锡的EDTA的80—90%的硝酸铅，并放置20分钟使置换完全(参阅表二)。最后以硝酸铅溶液滴定至紫红色终点。从消耗硝酸铅溶液的体积与其克分子浓度，便可计算出锡量(如用粗乳酸，要加校正值)。结果列于表三。

锡精矿是昆明冶金研究所的标样,含锡量52.89%。我们测得的平均值为52.88%,准确度与精密度均佳,可以开创用乳酸置换滴定矿石中锡的新方法,操作上比碘量法简便。

表三 测定锡精矿中锡的结果

取制备液 (毫升)	耗0.01882M铅液 (毫升)	1:4乳酸用量 (毫升)	测得锡量 (毫克)	精矿含锡量 (%)	附注
10.00	4.70	10	$10.50 + 0.07 = 10.57$	52.85	用10和20 毫升乳酸 分别加入 0.07和0.17 毫克锡的 校正值。
12.50	5.88	10	$13.14 + 0.07 = 13.21$	52.84	
25.00	11.76	20	$26.28 + 0.17 = 26.45$	52.90	
10.00	4.70	10	$10.50 + 0.07 = 10.57$	52.85	
10.00	4.70	10	$10.50 + 0.07 = 10.57$	52.85	
25.00	11.75	20	$26.26 + 0.17 = 26.43$	52.86	
25.00	11.78	20	$26.32 + 0.17 = 26.49$	52.98	
25.00	11.76	20	$26.28 + 0.17 = 26.45$	52.90	
平均值				52.88	
标准误差				±0.05	

附注: ①熔融四次标样作以上滴定,每结果是2至6次平行滴定的平均值。

②锡精矿的成份为(%): 锡 52.89, 铁 13.75, 铅 5.48, 砷 1.44, 铜 0.15, 铋 0.02, 镉 0.008, 二氧化硅 0.46, 三氧化二铝 0.32, 氧化钙 0.16, 氧化镁 0.06。

## 讨 论

第一报<sup>[2]</sup>《以乳酸置换滴定锡基或铅基合金中的锡》一文曾确定铅、锌、镉、铜、镍、钴、铋、锑等不干扰。本文进一步提出铁、砷和一定量的铝不干扰(结果见表四)。

表四 铁铝砷存在下置换滴定锡的结果

加入量 (毫克)	锡(毫克)		附注
	加入量	测得量	
铁	3.3	10.06	终点明显
	5.0	10.06	终点稍差,超过5毫克终点难判断
铝	0.33	10.06	铝过多有影响
	0.54	10.06	
	1.4	10.58	
砷	1.7	10.58	砷无影响

在滴定合金中的锡时,加乳酸置换络合锡的EDTA后,要加入过量的铅以络合释放出的EDTA,使置换反应达于完全。乳酸本不能置换络合铁的EDTA,不干扰滴定,但当铁共存时,由于溶液中未有过量EDTA以抑制铁—EDTA络合物的铁离解,使痕量铁能与二甲酚橙络合呈红色而阻塞终点。因此本法改为加乳酸后加入等于乳酸置换出络合锡的EDTA的80—90%的铅,使溶液尚有剩余的EDTA,抑制了铁—EDTA络合物的离解,从而使终点不受阻塞,放置20分钟后,可用铅溶液滴定至终点。我们曾试于10毫升标准锡溶液中分别加入高至5毫克的铁按上法滴定,发觉有多至3毫克的铁(相当于矿样中含铁约15%),终点极明显,如超过5毫克时终点就难于判断了。

铝与乳酸弱络。在加入乳酸置换络合锡的EDTA时它也会慢慢置换络合铝的EDTA。如铝量过多时会使结果偏高。经试验,10毫升标准锡中有0.3毫克的铝(相当于矿样含铝1.2%)不影响滴定,过多,测锡的结果随之偏高。

砷离子不与EDTA络合,理应不干扰滴定。曾于10毫升标准锡中加入1.7毫克的砷(相当于矿样含砷8.5%)也不影响。

总结多次条件试验,发觉铁、铋、铅、铜、锌、钴、镍、镉、砷、锑及少量铝不干扰本法的滴定。这正适合于锡精矿中锡的测定。

曾试用铁坩埚熔融精矿。由于用过氧化钠熔样,铁坩埚被侵蚀,带下了不少铁离子,因而使滴定终点不好。也曾用瓷坩埚熔融,由于坩埚内壁的瓷釉被侵蚀,带下不少铝离子,使测定结果偏高。两种坩埚均不宜使用。

氟化钾或铵对锡(IV)有很强的络合能力,能置换络合锡的EDTA,但也能置换络合铝和铁的EDTA,因此如铝和铁与锡共存时,就使结果偏高;且本法测定过程,由于溶液有大量氯离子。如以氟化物为隐蔽剂,用铅滴定时会产生氟氯酸铅沉淀而使实验无法进行。故只有用乳酸才能置换滴定矿石中的锡。

### 参 考 文 献

- [1] 周伯劲,分析化学,1974,2,322.
- [2] 陈永兆、萧锦荣、方仲根,化学学报,30(1964),330.
- [8] 陈永兆、林治权,理化检验通讯,1966,1,46.

## The Uses of Masking Agents in Chelometry

### Ⅱ. The Complexometric Titration of Tin in Tin Concentrate with Lactic Acid as Masking Agent

*Chen Yongzhao (Chen Yung-chao)*

*Xie Jingming    Chen Peiling    Tan Guanhe*

#### Abstract

We have found that lactic acid<sup>(2)</sup> is a effective masking agent for tin (IV), and in the presence of lead, zinc, copper, bismuth, cadmium, nickel, cobalt and antimony, lactic acid can completely displace the EDTA from the tin-EDTA complex. So we worked out a displacement method for the titration of tin in tin-base or lead-base alloys. In this paper, we modified the above method and found that in the titration of 10mg of tin, not more than 3mg of iron and 0.3mg of aluminium (equivalent to 15% of iron and 1.2% of aluminium in the tin concentrate) did not interfere. We successfully use this method to determine the tin in a tin concentrate (with 52.89% of tin) and the result is comparable to the iodometric method.