

鋯英石中鋯(鈰)的絡合滴定 以二甲酚橙作指示剂*

陈永兆 郑静宜 傅瑶娟

(化学系)

鋯(鈰)的絡合滴定是从1954年开始,初期大都在 pH1—6間采用直接滴定或回滴法, pH 值愈高,則以回滴法为宜,可避免鋯的水解。J.S.Fritz等^[1]提出以茜素花色素 RC(Alizarol cyanone RC)及埃鉻菁 R(Eriochrome cyanine R)在 pH1.3—1.5及 70—90°C 进行滴定或以标准鋯回滴剩余的 EDTA, 干扰离子很多,其中有鉄、鈷、鋇(III)、錫、鈦、鎢、鉬、硫酸根、磷酸根、氟离子等。G.Benerjee^[2]采用对磺基苯偶氮变色酸 (SPADNS)在 pH2.2—2.4 进行鋯的滴定,离子干扰与上相若。G.W.C.Milner 等^[3]则提出在 pH5—6 以水杨酸作指示剂用标准鉄溶液滴定煮沸后放冷的剩余的 EDTA; 此法适宜于滴定鈰—鋯合金中的鋯。及后 P.B.Sweeter 等^[4]与 Milner 等^[5]分别提出在 pH4.0 用光度法确定終点,以提高終点的敏锐性; 后者更提出可用二苯羟肟酸鉀(benzohydroxamate)作指示剂(pH2.3), 干扰較少。另一回滴法是在 pH2 以硫脲为指示剂, 用标准鉍溶液回滴^[6], 干扰离子也多, 終点亦不够明显。

在强酸下滴定鋯可提高选择性。Musil 等^[7]提出在 10% 盐酸介质中以鉻媒染料 S(chromeazurol S)作指示剂, 滴定煮沸后的鋯溶液, 以保证鋯离子成 ZrO^{++} 离子与 EDTA 成 1:1 絡合物, 但未作干扰离子的試驗。Полужаков等^[8]則建議在 1.5—2.0N 盐酸下以对硝基苯偶氮邻苯二酚作指示剂以及 Горюшина 等^[9]在 2.0 N 盐酸介质中采用胭脂紅酸或鉻黑 T 为指示剂以作鋯的滴定, 由于酸度高, pH 效应关系, 干扰离子极少。卢国仪等^[10]进一步研究 Горюшина 所提出的方法, 并应用于鋯英石中鋯(鈰)的絡合滴定。

Körbl 和 Pribil^[11] 首先提出二甲酚橙——用于酸性介质中的良好指示剂, 并建議在 1M 硝酸介质中滴定鋯。其后, Kinnunen^[12]在 pH1—2 用此指示剂并以标准鉍溶液回滴法測定鋯, 虽获得明显終点, 但失去能在强酸度下滴定鋯的有利因素。Milner 等^[13] 也利用二甲酚橙如 Pribil 等建議在 1M 硝酸介质中乘热进行鋯的滴定, 发觉近終点时, 二甲酚橙分解, 紅色逐漸消褪, 測定結果偏低, 因而提出在鋯近滴定完成前, 以氨水中中和約 80% 的硝酸然后繼續滴定, 但結果仍偏低。这样处理, 也失去在高酸下滴定的有利因素。

* 本文曾在 1962 年 11 月南京召开的中央直属高等院校学术报告会上宣讀

鑒于二甲酚橙確是酸性介質中一個良好指示劑，能給出由紅變亮黃的明顯終點，我們試用于銻英石中銻的滴定。在試驗過程，亦發覺在強酸介質及煮沸後的溶液滴定时二甲酚橙逐漸褪色，影響終點判斷，雖終點前補加指示劑，結果仍是偏低。考慮到 ZrO^+ 離子才與 EDTA 1:1 絡合，將溶液煮沸使 Zr^{4+} 轉變為 ZrO^+ 離子是必要的，但在高酸度與近沸溶液滴定，二甲酚橙必然分解，影響終點觀察而致結果偏低，我們改將溶液煮沸後冷卻至室溫才進行滴定。試驗證明，方法是可靠，既保證二甲酚橙不致分解，又能使準確度提高。在試驗期間，得知 Pribil^[14] 曾論及二甲酚橙在水溶液中的分解情況，以新配制的溶液煮沸不分解，甚至在 60°C 加熱數日也不變，但在有硝酸，氫氧化鈉或有強氧化劑如 H_2O_2 、 $Ce(SO_4)_2$ 、 PbO_2 等存在時，煮沸後能使分子中的氮二乙酸基團分解出二氧化碳而成甘氨酸基團，因而失去金屬顯色(metallochromic)性質，只余下合成母體的甲酚紅的性能。這說明我們的處理，對二甲酚橙不致受破壞使終點較明顯，是有一定好處的。

實 驗 部 分

試 劑

1. 硝酸銻溶液——分析純，配成約 0.05M 溶液，用苦杏仁酸重量法^[15] 測定其濃度。
2. 標準 EDTA 溶液——約 0.05M，以銻黑 T 為指示劑及用標準鋅溶液標定。
3. 0.5% 二甲酚橙水溶液——捷克出品。
4. 硝酸及鹽酸——均分析純，用比重計測定其含酸量。
5. 各種離子溶液，均用分析純試劑，配成每毫升含離子 10 毫克。

試 驗 經 過

(1) 煮沸後滴定

取 20 毫升標準銻溶液，以水稀釋至 80 毫升，分別以鹽酸 (11.46 N) 及硝酸 (13.95 N) 調至溶液的酸度從 1 至 2.5 N，煮沸後加入 4 滴二甲酚橙指示劑，即以 EDTA 溶液滴定至紫紅色變為黃色後，將溶液重新煮沸，再加入 2 滴指示劑乘熱再滴定。如是重複一二次至煮沸後再加指示劑不呈紅色為止。結果見表 1。

表 1

煮沸後即滴定所得的結果

酸 度 N	ZrO ₂ 加入量 (mg)	ZrO ₂ 測 得 量		終 點 情 況	
		HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
1.0	84.74	82.29	81.34	黃，尚 明 顯	亮黃、明 顯
1.5	84.74	82.92	82.61	黃，不夠明 顯	同 上
2.0	84.74	82.61	83.23	同 上	同 上
2.5	84.74	83.23	84.36	同 上	同 上

乘热滴定过程, 发现二甲酚橙逐渐褪色。用盐酸或用硝酸为酸化剂, 結果均偏低 (約 2%), 証明乘热滴定是有問題的。此外用硝酸获得更明显的終点, 与 Pribil 等提出用硝酸为宜的见解相符。以下試驗曾多次試用盐酸, 均終点不佳, 未將結果列入。

(2) 煮沸后冷却至室温滴定

取 20 毫升标准鎢溶液, 以水稀释至 80 毫升, 加入浓硝酸至所需的酸度及 4 滴指示剂, 以 EDTA 滴定至溶液呈黄色, 随即加热煮沸 2 分钟, 指示剂褪色, 冷却至室温, 重新加入 4 滴指示剂, 再滴定至顏色变亮黄。如是再煮沸, 冷却, 加指示剂再滴定, 至煮沸, 冷却后加入指示剂溶液不现紅色为止。一般煮沸一至二次即达終点。結果见表 2。

表 2 煮沸后冷却至室温滴定的結果

硝酸浓度 N	ZrO ₂ 加入量 mg	ZrO ₂ 测得量 mg	終点情况
0.5	84.74	72.47	淡黄
0.8	84.74	78.85	黄、明显
1.0	84.74	83.23	同上
1.2	84.74	83.86	同上
1.5	84.74	84.80	同上
1.75	84.74	84.80	同上
2.0	84.74	85.11	同上
2.2	84.74	85.74	橙黄, 不明显
2.5	84.74	85.94	橙黄, 不明显

从上結果看来, 由 1.5—1.75 N 硝酸下煮沸后冷却至室温才滴定能获得准确的結果, 以后的試驗将采用 1.75 N 硝酸浓度。冷却后才滴定二甲酚橙不受分解, 因而使終点易于判断。

曾試以硫酸調至 1.75 N 如上法进行滴定, 有絮状沉淀出现, 加热至近沸时沉淀溶解, 但終点不明显, 且結果偏低, 可能硫酸根与鎢絡合之故。

(3) 鎢的滴定范围

分別在 1.5 N 及 1.75 N 硝酸溶液中, 取不同量的鎢, 煮沸后冷却至室温才进行滴定。結果见表 3。

表 3 鎢的滴定范围

1.5 N HNO ₃		1.75 N HNO ₃	
ZrO ₂ 加入量 mg	ZrO ₂ 测得量 mg	ZrO ₂ 加入量 mg	ZrO ₂ 测得量 mg
22.18	22.06	22.18	22.06
44.35	44.06	44.35	44.42
66.53	66.56	66.53	66.56
88.70	88.62	88.70	88.78
110.9	110.0	110.9	110.3

氧化鋯含量从15至90毫克时均可进行滴定。含10—25毫克氧化鋯的溶液煮沸一次便可达終点，終点亦明显。25至90毫克的要煮沸二次。大于90毫克的要多次煮沸，由于硝酸散失多，須补充以达1.5—1.75 N 酸度，但終点不够明显，且結果稍偏低。所有滴定过程，加表皿盖着，以减少硝酸蒸发损失。

(4) 其他元素对鋯的滴定的影响

根据光譜半定量分析，我們所采用的鋯英石含有相当量的錫、鉄、磷，少量鋁、鎂、鈣、錳、鈦、鉍及鉕等稀土元素，与痕量的鉍和銅等。以砵法熔融矿样，用水提取，錫、硅、鋁及磷酸根等将留在溶液中而与氢氧化鋯分离。在含有66.53 毫克的 ZrO_2 維持1.75N HNO_3 的溶液中，发现下列离子不干扰：

Bi^{3+} (12毫克) Mg^{2+} (150毫克) Co^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{4+}

用 H_2O_2 还原 (各50毫克) Ni^{2+} (30毫克) Th^{4+} 、

La^{3+} (各40毫克) Fe^{3+} 、 Sn^{2+} (各20毫克) Ti^{4+} 、

Pb^{2+} (各10毫克)

干扰离子有 Sn^{4+} 、 PO_4^{3-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 F^- 、酒石酸根等。

曾在66.53毫克的 ZrO_2 溶液中加入 Mg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ti^{4+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Al^{3+} 等离子各10毫克， Fe^{3+} 20毫克， Pb^{2+} 5 毫克，加2滴30% H_2O_2 后，如上法滴定。二次測得結果为66.65及66.46毫克，另外在上述情况下多加 Sn^{4+} 5 毫克，得相同結果，但終点不够明显。

試驗証明，在1.75 N 硝酸介质中，有上述离子存在时，可不用分离而进行鋯的滴定。

(5) 矿样分析

(甲) 以氢氧化鈉 + 过氧化鈉为熔剂

置8克氢氧化鈉于鎢坩堝內，低温融化，冷却后称入約0.5克矿样。以小火加热，逐漸加大火焰，至坩堝底部呈暗紅色后，停止加热，冷却，加入一层过氧化鈉，又以小火加热至无气泡发生，加大火至熔融物澄清后，放入馬福炉熔融 (550—600°C) 約30分钟。取出冷却，以約100毫升热水浸取，及用热水洗滌坩堝。过滤，先以1%氢氧化鈉，继以1%磷酸銨溶液洗滌。将沉淀及滤紙一并移入原烧杯中，加入一定量的硝酸，(使以后能控制溶液稀释至250毫升时酸度为1.75 N) 加热溶解沉淀。过滤，以热水洗净滤器等，滤液收集于250毫升容量瓶中，稀释至刻度，留作下步滴定用。

(乙) 以硼酸鈉 + 氢氧化鉀作熔剂

放无水硼酸鈉于鎢坩堝中，称入矿样0.5克，氢氧化鈉5克。小火加热，至无气泡逸出后，放入馬福炉內熔融 (550°—600°C) 約20分钟。熔融物用水浸出，洗净坩堝，过滤。先用1%氢氧化鉀后用1%氢氧化銨溶液洗滌5—6次。将沉淀及滤紙一并移入原烧杯中，以后处理如上。

(丙) 鋯的滴定

自容量瓶中，吸取50毫升溶液，加入适量硝酸，使稀释后溶液的硝酸浓度为1.75 N，煮沸后冷却至室溫如上法滴定。

(丁)苦杏仁酸重量法校核

自容量瓶中吸取溶液50毫升,以苦杏仁酸重量法作鎢的測定^[15]。以上所作数据,列于表4。

从結果看来,以二甲酚橙作指示剂,将溶液煮沸冷却后才进行滴定,其准确度与苦杏仁酸重量法一致。由于熔矿后不需分离杂质便可滴定,使方法快速,均为本法的优点。

表4 鎢英石中鎢(鉛)的絡合滴定的結果

編 号	測 得 矿 样 中 ZrO_2 的 含 量 %			
	$NaOH - Na_2O_2$ 熔 剂		硼 酸 - KOH 熔 剂	
	重 量 法	絡合滴定法	重 量 法	絡合滴定法
1	40.76	40.66	40.65	40.52
2	40.66	40.67	40.59	40.64
3	40.50	40.64	40.53	40.48
4	40.23	40.05		
5	40.55	40.65		
6	40.76	40.81		
平 均 值	40.58	40.58	40.59	40.55

附識:本研究成果曾安排在本年(1962年)分析專門組实验中,效果尚好,并經指导教师以硼酸—氢氧化鉀熔融作校對試驗,三个平衡滴定結果为40.45%。可见本法亦有可取。

結 論

在1.5—1.75N 硝酸介质中,以二甲酚橙作指示剂,能准确地滴定15—90毫克的二氧化鎢。

試驗証明,将鎢溶液煮沸2分钟冷却后进行滴定,因指示剂不受破坏,比乘热滴定获得更明显終点与較准确結果。这种新的滴定方法,提供了絡合滴定的可靠条件。

在1.75N 硝酸介质中进行鎢的滴定,几乎鎢英石中所共生的元素(錫(IV)除外,但碱法熔矿可与鎢分离)不干扰。这提供了快速測定方法。与苦杏仁酸重量法相比,除熔矿時間一样外,其他操作快8—10倍。本法可算快速而又准确方法。

参 考 文 献

- [1] J. S. Fritz and M. O. Fulda, *Anal. Chem.*, 26, 1206 (1954)
- [2] G. Banerjee *Z. anal. Chem.*, 147, 105 (1955)
- [3] G. W. C. Milner and P. J. Phenach, *Analyst*, 79, 475 (1954)
- [4] P. W. Sweeter and C. E. Brighter, *Anal. Chem.*, 26, 195 (1954)
- [5] G. W. C. Milner and G. W. Edwards, *Analyst*, 80, 879 (1955)
- [6] J. S. Fritz and M. Johnson, *Anal. Chem.*, 27, 1653 (1955)
- [7] A. Musil and M. Theis, *Z. anal. Chem.*, 144, 427 (1955)
- [8] П. С. Попуховый, Я. И. Коновенко и Т. А. Сурачан, *Зав. Лаб.*, 23, 660 (1957)
- [9] В. Г. Горюшина и Е. В. Романова, *ibid.* 23, 781 (1975)
- [10] 卢国仪、李新云, 中国科学院应化所集刊, 第一集(分析化学专号), 224页, 1958年。
- [11] J. Korbl and R. Pribil, *Chemist Analyst*, 45, 102 (1956); *Chem. Listy*, 50, 1440 (1956)
- [12] J. Kinnunen and B. Wennerstrand, *Chemist Analyst*, 46, 34 (1957)
- [13] G. W. C. Milner and W. Edwand, *Anal. Chem. Acta*, 20, 31 (1959)
- [14] R. Pribil, *Talanta*, 3, 200 (1959)
- [15] R. Belcher and C. L. Wiloon, "New Methods in Analytical Chemistry". 2nd Impressson, P119, Chapman and Hall, 1956.